

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 15162**

(54)

Nouveaux agents cosmétiques à base de polymères quaternisés.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). A 61 K 7/06, 7/48; C 08 L 73/00.

(22)

Date de dépôt ..... 15 mai 1975, à 14 h 58 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées dans le Grand-Duché de Luxembourg le 16 mai 1974, n. 70.096 et le 14 février 1975, n. 71.849 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 50 du 12-12-1975.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72)

Invention de : Bernard Jacques Gérard Lang.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Michel Nony, 29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

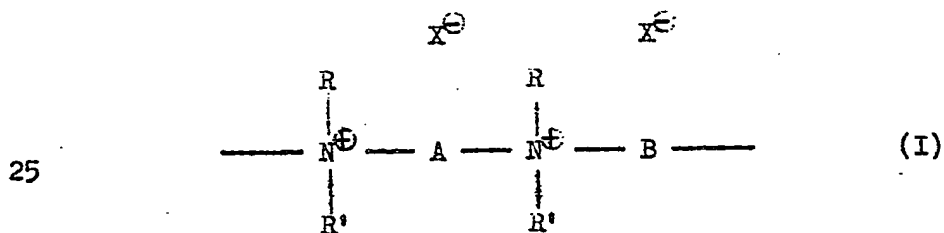
La présente invention a pour objet l'utilisation en cosmétique de polymères possédant des groupements ammonium quaternisés, les compositions cosmétiques contenant ces polymères, et un procédé de traitement des cheveux ou de la peau à l'aide  
5 desdites compositions.

Ces polymères sont plus précisément des polymères cationiques dont les atomes d'azote quaternisés font partie de la macrochaîne.

Certains polymères de ce type sont connus et on a déjà  
10 proposé leur utilisation comme agents pesticides, comme agents de floculation, comme agents tensio-actifs ou comme échangeurs d'ions.

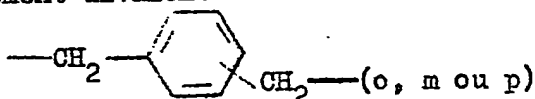
On a maintenant découvert que d'une manière surprenante, de tels polymères présentent des propriétés cosmétiques intéressan-  
15 tes lorsqu'ils sont introduits dans des compositions appliquées sur les cheveux ou sur la peau, comme il sera exposé ci-après.

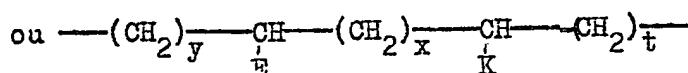
L'invention a pour premier objet l'utilisation comme agents cosmétiques, et notamment l'utilisation pour la fabrication de compositions cosmétiques, des polymères quaternisés constitués  
20 à base de motifs récurrents de formule générale I



dans laquelle :

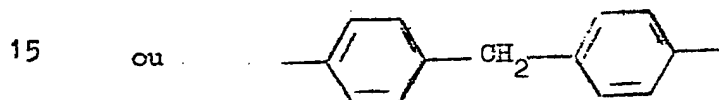
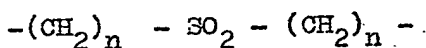
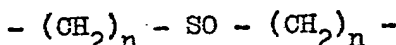
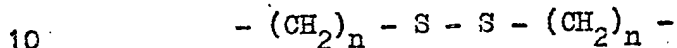
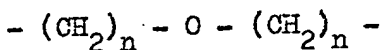
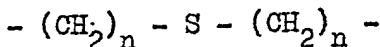
$\text{X}^{\ominus}$  représente un anion dérivé d'un acide minéral ou  
30 organique : R est un groupement alkyle inférieur ou un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  ; R' est un radical aliphatique, un radical alicyclique ou un radical arylaliphatique, tel que R' contient au maximum 20 atomes de carbone ; ou bien deux restes R et R' attachés à un même atome d'azote constituent avec celui-ci un cycle pouvant  
35 contenir un second hétéroatome autre que l'azote ; A représente un groupement divalent de formule



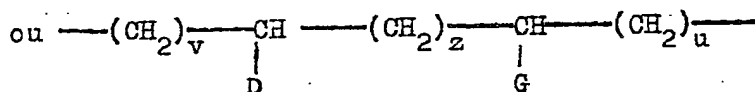
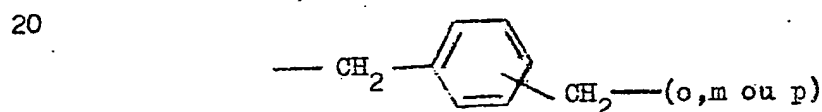


dans laquelle  $x$ ,  $y$  et  $t$  sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11 et tels que la somme  $(x + y + t)$  soit supérieure ou égale à 0 et inférieure à 18, et E et K représentent un atome

5 d'hydrogène ou un radical aliphatique ayant moins de 18 atomes de carbone, ou bien A représente un groupement divalent de formule :

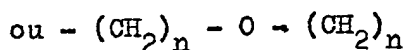


n étant un nombre entier égal à 2 ou 3 ; B représente un groupement divalent de formule



25 dans laquelle D et G représentent un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique ayant moins de 18 atomes de carbone, et  $v$ ,  $z$  et  $u$  sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11,

deux d'entre eux pouvant simultanément être égaux à 0, tels que la somme  $(v + z + u)$  soit supérieure ou égale à 1 et inférieure à 18, et tels que la somme  $(v + z + u)$  soit supérieure à 1 quand la somme  $(x + y + t)$  est égale à 0, ou bien B représente un groupement divalent de formule

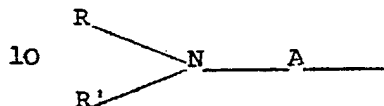


n étant défini comme ci-dessus.

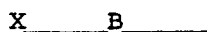
comme indiqué ci-dessus certains polymères de formule I sont connus tandis que d'autres sont nouveaux.

Dans ce qui suit, on désignera, pour simplifier, les polymères dont les motifs récurrents répondent à la formule I par l'expression "polymères de formule I".

Les groupes terminaux des polymères de formule I varient avec les proportions des réactifs de départ. Ils peuvent être soit du type



soit du type

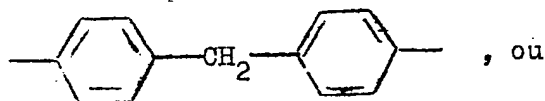


Dans la formule générale I,  $\text{X}^{\ominus}$  représente notamment un anion halogénure (bromure, iodure ou chlorure), ou un anion dérivé d'autres acides minéraux tels que l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique, etc., ou encore un anion dérivé d'un acide organique sulfonique ou carboxylique, notamment un acide alcanoïque ayant de 2 à 12 atomes de carbone (par exemple l'acide acétique), un acide phénylalcanoïque (par exemple l'acide phénylacétique), l'acide benzoïque, l'acide lactique, l'acide citrique, ou l'acide paratoluène-sulfonique ; le substituant R représente de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; lorsque R' représente un radical aliphatique, il s'agit notamment d'un radical alkyle ou cycloalkyle-alkyle ayant moins de 20 atomes de carbone et n'ayant de préférence pas plus de 16 atomes de carbone ; lorsque R' représente un radical alicyclique, il s'agit notamment d'un radical cycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ; lorsque R' représente un radical arylaliphatique, il s'agit notamment d'un radical aralkyle tel qu'un radical phénylalkyle dont le groupement alkyle comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone ; lorsque deux restes R et R' attachés à un même atome d'azote constituent avec celui-ci un cycle, R et R' peuvent représenter ensemble notamment un radical polyméthylène ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et le

cycle peut comporter un second hétéroatome, par exemple d'oxygène ou de soufre ; lorsque le substituant E, K, D ou G est un radical aliphatique, il s'agit notamment d'un radical alkyle ayant de 1 à 17 atomes de carbone et de préférence de 1 à 12 atomes de carbone ; v, z et u représentent de préférence des nombres pouvant varier de 1 à 5, deux d'entre eux pouvant en outre être nuls ; x, y et t sont de préférence des nombres pouvant varier de 0 à 5 ; lorsque A ou B représente un radical xylylidène, il peut s'agir du radical o-, m- ou p-xylylidène.

- 10 Parmi les polymères de formule I, les composés préférés pour l'utilisation cosmétique selon l'invention sont notamment ceux pour lesquels R est un radical méthyle ou hydroxyéthyle, R' est un radical alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou un radical cyclohexyle ; ou bien R et R'
- 15 représentent ensemble le radical  $-(CH_2)_5-$  ou  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  ; A est un radical xylylidène, un radical polyméthylène ayant de 2 à 12 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical de formule

20



- un radical polyméthylène ayant 4 ou 6 atomes de carbone et comportant un groupement hétéroatomique du type - O - ,
- 25 - S - , - S - S - , - SO - ou - SO<sub>2</sub> - ; B est un radical xylylidène, un radical polyméthylène ayant de 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical  $-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$  , ou un
- 30 radical polyméthylène ayant 4 ou 6 atomes de carbone et comportant un hétéroatome d'oxygène ; et X est un atome de chlore, d'iode ou de brome.

- Il convient de remarquer que l'invention s'étend à l'utilisation cosmétique des polymères de formule I dans lesquels
- 35 les groupements A, B, R ou R' ont plusieurs valeurs différentes dans un même polymère I.

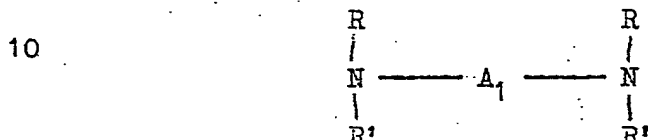
De tels polymères sont obtenus comme il sera indiqué ci-après dans la description des procédés de préparation des

polymères de formule I. A titre illustratif, on indique la préparation d'un tel polymère dans la partie expérimentale ci-après ; voir l'exemple 43.

Les polymères de formule I. peuvent notamment être  
5 préparés selon l'un des procédés classiques rappelés ci-après :

PROCEDE 1

Ce procédé consiste à soumettre à une réaction  
de polycondensation une diamine di-tertiaire de formule

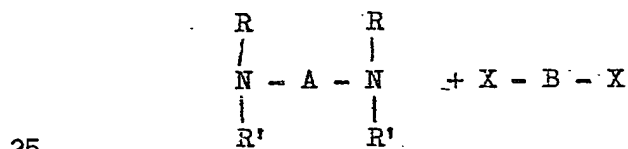


et un di-halogénure de formule  $\text{X} - \text{B}_1 - \text{X}$ , dans lesquelles R, R' et X ont les significations mentionnées précédemment,

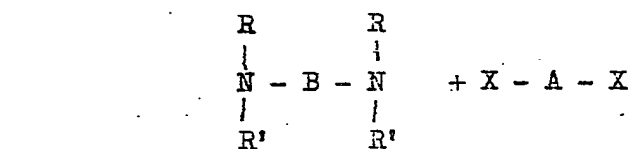
15  $\text{A}_1$  représente A lorsque  $\text{B}_1$  représente B, et  $\text{A}_1$  représente B lorsque  $\text{B}_1$  représente A, les groupements A et B étant définis comme précédemment.

Ce procédé de préparation des polymères de formule II  
peut donc être mis en oeuvre selon l'une des deux méthodes  
20 suivantes :

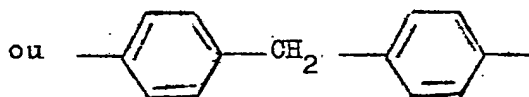
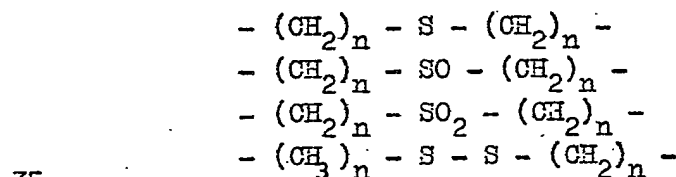
PROCEDE 1a



PROCEDE 1b



Lorsque A représente l'un des groupements suivants :



on utilise de préférence le procédé 1a.

On effectue, par exemple la réaction de polycondensation dans un solvant ou dans un mélange de solvants favorisant les réactions de quaternisation, tels que l'eau, la diméthylformamide, l'acétonitrile, les alcools inférieurs, notamment les alcanols inférieurs comme le méthanol, etc.

La température de réaction peut varier entre 10 et 150°C, et de préférence entre 20 et 100°C.

Le temps de réaction dépend de la nature du solvant, des réactifs de départ et du degré de polymérisation désiré.

On fait généralement réagir les réactifs de départ en quantités équimoléculaires, mais il est possible d'utiliser soit la diamine soit le di-halogénure en léger excès, cet excès étant inférieur à 20% en moles.

Le polycondensat résultant est isolé en fin de réaction soit par filtration, soit par concentration du mélange réactionnel.

Il est possible de régler la longueur moyenne des chaînes en ajoutant au début ou en cours de réaction une faible quantité (1 à 15% en moles par rapport à l'un des réactifs) d'un réactif mono-fonctionnel tel qu'une amine tertiaire ou un mono-halogénure. Dans ce cas une partie au moins des groupes terminaux du polymère I obtenu est constituée soit par le groupement amine tertiaire utilisé, soit par le groupement hydrocarboné du mono-halogénure. Des exemples de limitation de la longueur de chaîne par addition de quantités variables de triéthylamine sont donnés ci-après à titre illustratif dans la partie expérimentale (voir exemples 47 à 49).

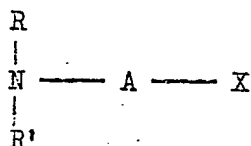
L'invention s'étend à l'utilisation cosmétique des polymères de formule I ayant de tels groupements terminaux.

On peut également utiliser à la place du réactif de départ, soit un mélange de diamines di-tertiaires, soit un mélange de di-halogénures, soit encore un mélange d'amines di-tertiaires et un mélange de di-halogénures, à condition que le rapport des quantités molaires totales de diamines et de di-halogénures soit voisin de 1. Cette possibilité est illustrée ci-après dans la partie expérimentale (voir exemple 43).

#### PROCEDE 2

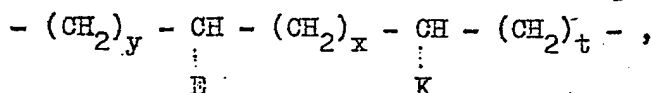
Ce procédé consiste à soumettre à une réaction de polycondensation sur elle-même une amine tertiaire  $\omega$ -halogénée

de formule



5

Dans ce cas, le polymère obtenu correspond à la formule générale I dans laquelle  $B = A$ ,  $R$ ,  $R'$ ,  $X$  ayant les significations mentionnées précédemment, et  $A$  ne peut prendre que la valeur



10

la somme  $(x + y + t)$  devant dans ce cas être supérieure à 4.

La réaction peut être conduite soit sans solvant, soit avec les mêmes solvants que dans le procédé 1, en utilisant les mêmes gammes de température de réaction. On peut comme précédemment

15

ajouter un réactif mono-fonctionnel réglant le taux de polycondensation.

On peut également utiliser un mélange de plusieurs amines tertiaires  $\omega$ -halogénées.

Dans les deux procédés de préparation des polymères de formule I mentionnés ci-dessus, le polycondensat résultant est isolé en fin de réaction soit par filtration, soit par concentration du mélange réactionnel et cristallisation éventuelle par addition d'un liquide organique approprié anhydre, par exemple l'acétone.

25

Les diamines di-tertiaires utilisées comme produits de départ dans le procédé 1 ci-dessus peuvent être préparées selon l'une des méthodes indiquées ci-dessous :

Méthode 1 :

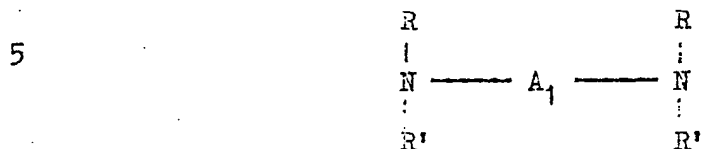
On fait réagir une amine primaire de formule  $R\text{-NH}_2$  avec un di-halogénure de formule  $\text{Hal-A}_1\text{-Hal}$ ,  $\text{Hal}$  étant un atome d'halogène et de préférence un atome de brome ou d'iode. On opère entre 50 et 150°C environ, en utilisant un excès d'amine primaire, généralement 2 à 5 moles d'amine primaire par mole de di-halogénure. Après traitement du mélange réactionnel avec une solution basique, par exemple une solution de soude ou de potasse, on obtient la

diamine di-secondaire de formule  $R\text{-NH-A}_1\text{-NH-R}$ . Cette dernière est alors soumise à une réaction d'alkylation selon les méthodes connues, l'expression "alkylation" désignant ici la substitution

35



d'un atome d'hydrogène lié à l'azote par un groupement R' tel que défini ci-dessus. On sépare alors selon les méthodes usuelles la diamine di-tertiaire de formule



Méthode 2 : (applicable dans le cas où  $\text{A}_1$  est un radical xilylidène ou un radical alkylène).

On fait réagir une amine primaire  $\text{R-NH}_2$  avec un halogénure d'arylsulfonyle  $\text{Ar-SO}_2\text{-Hal}$ , Ar étant un groupement aryle, par exemple un groupement phényle ou tolyle, et Hal étant un atome d'halogène par exemple un atome de chlore. On obtient une sulfonamide de formule  $\text{Ar-SO}_2\text{-NHR}$  que l'on soumet à une réaction d'alkylation selon les méthodes connues pour former une sulfonamide de formule  $\text{Ar-SO}_2\text{-N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$  qui, par hydrolyse acide, par exemple à

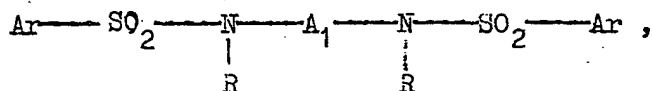
l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfurique, conduit à l'amine secondaire de formule  $\text{H-N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$ . On fait ensuite réagir cette

dernière avec un di-halogénure de formule  $\text{Hal-A}_1\text{-Hal}$ , (Hal et  $\text{A}_1$  étant définis comme précédemment), en présence d'une amine tertiaire comme la N-éthyl diisopropylamine, en utilisant au moins deux moles d'amine secondaire et d'amine tertiaire pour une mole de di-halogénure. La réaction est effectuée de préférence sans solvant et à température comprise entre 50 et 130°C. En fin de réaction, le mélange est repris par l'eau pour dissoudre les sels d'amine, et on extrait par un solvant approprié comme par exemple l'acétate d'éthyle. On lave alors les extraits avec une solution aqueuse alcaline (soude ou potasse), puis à l'eau. La phase organique est alors séchée, puis on isole la diamine di-tertiaire, soit par distillation, soit par concentration sous pression réduite.

Méthode 3 :

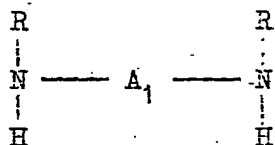
On fait réagir une amine primaire  $\text{RNH}_2$  avec un halogénure d'arylsulfonyle, comme indiqué dans la méthode 2. On fait réagir la sulfonamide obtenue, de formule  $\text{Ar-SO}_2\text{-NHR}$ , avec un dihalogénure de formule  $\text{Hal-A}_1\text{-Hal}$  à une température comprise entre 80 et 140°C

environ. La disulfonamide formée, de formule

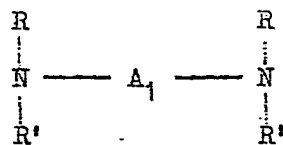


5 peut être directement soumise, sans être isolée, à l'hydrolyse acide. Cette hydrolyse acide peut être par exemple effectuée dans une solution aqueuse à 85% d'acide sulfurique, à température comprise entre 120 et 145°C environ, pendant un temps compris entre 7 et 20 heures. On obtient la diamine di-secondaire de

10 formule



15 que l'on soumet à une réaction d'alkylation, selon les méthodes connues pour former la diamine di-tertiaire de formule



20

Cette méthode 3 est particulièrement utile dans le cas où  $\text{A}_1 = (\text{CH}_2)_5$ , car elle évite les réactions parasites de cyclisation observées avec les méthodes 1 et 2 dans ce cas.

#### Méthode 4 :

25

On fait réagir une amine secondaire de formule  $\text{H}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{R}' \end{array}$

avec un di-halogénure de formule  $\text{Hal} - \text{A}_1 - \text{Hal}$  ( $\text{Hal}$  et  $\text{A}_1$  étant définis comme indiqué précédemment), en présence d'un carbonate alcalin ou d'une amine tertiaire comme la N-éthyl diisopropylamine.

30

Lorsque la réaction est effectuée en présence de carbonate alcalin on utilise au moins une mole de carbonate par mole de di-halogénure et de l'éthanol comme solvant ; en fin de réaction les sels minéraux sont filtrés, l'éthanol est chassé sous pression réduite et les produits de la réaction sont séparés

35

par distillation. Lorsque la réaction est effectuée en présence d'une amine tertiaire, on utilise au moins deux moles d'amine secondaire et d'amine tertiaire pour une mole de di-halogénure ; la réaction est effectuée de préférence sans solvant et à température comprise

entre 50 et 130°C ; en fin de réaction, le mélange est repris par l'eau pour dissoudre les sels d'amine et on extrait par un solvant approprié comme par exemple l'acétate d'éthyle ; on lave alors les extraits avec une solution aqueuse alcaline (soude ou potasse) puis à l'eau ; la phase organique est alors séchée, puis on isole la diamine di-tertiaire, soit par distillation, soit par concentration sous pression réduite.

Les amines secondaires de départ (avec  $R' = -CH_2 - CH_2 - OH$ ) sont préparées par l'action d'un dérivé halogéné  $R - Hal$  sur la monoéthanolamine.

Les amines secondaires de départ (avec  $R'$  différent de  $-CH_2 - CH_2 - OH$ ) sont obtenues par exemple en faisant réagir une amine primaire de formule  $R - NH_2$  avec un halogénure d'arylsulfonyle  $Ar - SO_2 - Hal$ ,  $Ar$  étant un groupement aryle par exemple un groupement phényle ou tolyle, et  $Hal$  étant un atome d'halogène, par exemple un atome de chlore. On obtient une sulfonamide de formule  $Ar - SO_2 - NHR$  que l'on soumet à une réaction d'alkylation selon les méthodes connues pour former une sulfonamide de formule  $Ar - SO_2 - N \begin{matrix} R \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$  qui, par hydrolyse

acide par exemple à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfurique, conduit à l'amine secondaire de formule  $H-N \begin{matrix} R \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$ .

Méthode 5 : (applicable dans le cas où  $A_1$  représente  $-CH_2 - CHOH - CH_2 -$ )

On fait réagir l'épichlorhydrine avec une amine secondaire  $R - NH - R'$  utilisés de préférence en excès. On opère en solution ou en suspension dans l'eau à une température comprise entre 40 et 100°C, avec 3 à 10 moles d'amine secondaire par mole d'épichlorhydrine. Après traitement du mélange réactionnel avec une solution basique, par exemple une solution de soude ou de potasse, et extraction avec un solvant approprié (par exemple l'acétate d'éthyle), on récupère un mélange d'amine secondaire de départ et de diamine di-tertiaire que l'on sépare par distillation.

Méthode 6 : (applicable dans le cas où  $A_1$  représente  $-(CH_2)_n - S - S - (CH_2)_n -$ )

On fait réagir un thiosulfate alcalin sur une amine

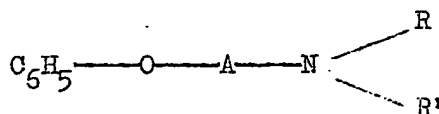
de formule  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{Br} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$  pour former un sel de Bünte que

- l'on hydrolyse en disulfure au moyen d'une solution alcaline de soude ou de potasse. La réaction est conduite dans l'eau à
- 5 température comprise entre 40 et 100°C. Dès que le sel de Bünte est complètement formé, on l'hydrolyse et on extrait le disulfure correspondant dans un solvant approprié tel que l'acétate d'éthyle. On élimine le solvant par distillation sous pression réduite et
- 10 distillation sous pression réduite.

- Les amines tertiaires  $\omega$ -halogénées utilisées comme produits de départ dans le procédé 2 décrit ci-dessus peuvent elles-mêmes être préparées par mise en application des procédés décrits par M.R. LEHMAN, C.D. THOMPSON et C.S. MARVEL, J.A.C.S.,
- 15 55, 1977 (1933), et par LITTMANN et MARVEL, J.A.C.S., 52, 287 (1930), en remplaçant le cas échéant la diméthylamine de départ

- par l'amine secondaire appropriée de formule  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N-H} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ , R et R' étant définis comme ci-dessus. Elles peuvent également être
- 20 obtenues par la réaction, en présence d'un accepteur de protons tel que la N-éthyl diisopropylamine, d'un composé de formule  $\text{Br-A-OC}_6\text{H}_5$  sur une amine secondaire de formule  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N-H} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ ,

- dans lesquelles A, R et R' sont définis comme précédemment, suivie du traitement par l'acide bromhydrique, dans les conditions
- 25 décrites dans les deux références J.A.C.S. rappelées ci-dessus, du composé résultant de formule



- 30 Bien que l'invention ne soit pas limitée à l'utilisation de polymères I avec un degré de polymérisation variant dans un domaine particulier, on peut signaler que les polymères de formule I utilisables selon l'invention ont un poids moléculaire
- 35 généralement compris entre 5000 et 50.000.

Ils sont généralement solubles dans au moins un des trois solvants constitués par l'eau, l'éthanol ou un mélange

eau-éthanol.

Par évaporation de leur solution, il est possible d'obtenir des films, qui présentent notamment une bonne affinité avec les cheveux.

5 Comme indiqué ci-dessus, les polymères de formule I présentent des propriétés cosmétiques intéressantes qui permettent de les utiliser dans la préparation de compositions cosmétiques.

La présente invention a pour second objet des compositions cosmétiques caractérisées par le fait qu'elles comprennent  
10 au moins un polymère de formule I. Ces compositions cosmétiques comprennent généralement au moins un adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques.

Les compositions cosmétiques de l'invention comprennent des polymères de formule I, soit à titre d'ingrédient actif  
15 principal, soit à titre d'additif.

Ces compositions cosmétiques peuvent être présentées sous forme de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques (l'alcool étant notamment un alcanol inférieur tel que l'éthanol ou l'isopropanol), ou sous forme de crèmes, de gels, d'émulsions,  
20 ou encore sous forme de bombes aérosols contenant également un propulseur.

Les adjuvants généralement présents dans les compositions cosmétiques de l'invention sont par exemple les parfums, les colorants, les agents conservateurs, les agents séquestrants, les  
25 agents épaississants, etc.

Il convient de remarquer que les compositions cosmétiques selon l'invention sont aussi bien des compositions prêtes à l'emploi que des concentrés devant être dilués avant l'utilisation. Les compositions cosmétiques de l'invention ne sont donc pas limitées à  
30 un domaine particulier de concentration du polymère de formule I.

Généralement, dans les compositions cosmétiques de l'invention, la concentration en polymères de formule I est comprise entre 0,01 et 10% en poids, et, de préférence, entre 0,5 et 5%.

35 Les polymères de formule I présentent notamment des propriétés cosmétiques intéressantes lorsqu'ils sont appliqués sur les cheveux.

C'est ainsi que lorsqu'ils sont appliqués sur la

chevenure, soit seuls, soit avec d'autres substances actives à l'occasion d'un traitement tel que shampooing, teinture, mise en plis, etc., ils améliorent sensiblement les qualités des cheveux.

- 5 Par exemple, ils favorisent le traitement et facilitent le démêlage des cheveux mouillés. Même à forte concentration, ils ne confèrent pas aux cheveux mouillés un toucher gluant.

Contrairement aux agents cationiques usuels, ils n'alourdisent pas les cheveux secs, et facilitent donc les  
10 coiffures gonflantes. Ils confèrent aux cheveux secs des qualités de nervosité et un aspect brillant.

Ils contribuent efficacement à éliminer les défauts des cheveux sensibilisés par des traitements tels que décolorations, permanentes, ou teintures. On sait en effet que les cheveux  
15 sensibilisés sont souvent secs, ternes et rugueux, et difficiles à démêler et à coiffer.

Ils présentent en particulier un grand intérêt lorsqu'ils sont utilisés comme agents de prétraitement, notamment  
avant un shampooing anionique <sup>et/ou non ionique</sup> ou avant une coloration d'oxydation <sup>et/ou non ionique</sup>  
20 elle-même suivie d'un shampooing anionique/. Les cheveux sont alors particulièrement faciles à démêler et ont un toucher très doux.

Ils sont également utilisables comme agents de prétraitement dans d'autres opérations de traitement des cheveux, par exemple les traitements de permanente.

- 25 Les compositions cosmétiques selon l'invention sont notamment des compositions cosmétiques pour cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I.

Ces compositions cosmétiques pour cheveux comprennent généralement au moins un adjuvant habituellement utilisé dans les  
30 compositions cosmétiques pour cheveux.

Ces compositions cosmétiques pour cheveux peuvent être présentées sous forme de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques (l'alcool étant un alcanol inférieur tel que l'éthanol ou l'isopropanol), ou sous forme de crèmes, de gels ou  
35 d'émulsions, ou encore sous forme de sprays. Elles peuvent aussi être conditionnées sous forme de bombes aérosols, contenant également un propulseur tel que par exemple l'azote, le protoxyde d'azote ou des hydrocarbures chlorofluorés du type "Fréon".

Les adjuvants généralement présents dans les compositions cosmétiques pour cheveux de l'invention sont par exemple les parfums, les colorants, les agents conservateurs, les agents séquestrants, les agents épaississants, les agents émulsionnants, etc., ou encore des résines habituellement utilisées dans les compositions cosmétiques pour cheveux.

Les polymères de formule I peuvent être présents, dans les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention, soit à titre d'additif, soit à titre d'ingrédient actif principal, dans des lotions de mise en plis, des lotions traitantes, des crèmes ou des gels coiffants, soit encore à titre d'additif dans des compositions de shampooing, de mise en plis, de permanente, de teinture, de lotions restructurantes, de lotions traitantes anti-séborrhéïques, ou de laques pour cheveux.

Les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention comprennent donc notamment :

a) des compositions traitantes caractérisées en ce qu'elles comportent, à titre d'ingrédients actifs, au moins un polymère de formule I en solution aqueuse ou hydroalcoolique.

La teneur en polymère de formule I peut varier entre 0,01 et 10% en poids, et de préférence entre 0,1 et 5%.

Le pH de ces lotions est voisin de la neutralité et peut varier par exemple de 6 à 8. On peut, si nécessaire porter le pH à la valeur désirée, en ajoutant soit un acide comme l'acide citrique, soit une base, notamment une alcanolamine comme la mono-éthanolamine ou triéthanolamine.

Pour traiter les cheveux à l'aide d'une telle lotion, on applique ladite lotion sur les cheveux mouillés, laisse agir pendant 3 à 15 minutes, puis rince les cheveux.

On peut ensuite procéder, si désiré, à une mise en plis classique ;

b) des shampooings, caractérisés par le fait qu'ils comprennent au moins un polymère de formule I et un détergent cationique, non ionique ou anionique.

Les détergents cationiques sont notamment des ammoniums quaternaires à longue chaîne, des esters d'acides gras et d'amin-alcools, ou des amines polyéthers.

Les détergents non ioniques sont notamment les esters de

polyols et de sucres, les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène sur les corps gras, sur les alcoylphénols à longue chaîne, sur les mercaptans à longue chaîne ou sur des amides à longue chaîne et les polyéthers d'alcool gras polyhydroxylés.

- 5 Les détergents anioniques sont notamment les sels alcalins, les sels d'ammonium ou les sels d'amines ou d'amino-alcools des acides gras tels que l'acide oléique, l'acide ricinoléique, les acides de l'huile de coprah ou de l'huile de coprah hydrogénée ; les sels alcalins, les sels d'ammonium ou
- 10 les sels d'aminoalcools des sulfates d'alcools gras, notamment des alcools gras en  $C_{12}$ - $C_{14}$  et en  $C_{16}$  ; les sels alcalins, les sels de magnésium, les sels d'ammonium ou les sels d'amino-alcools des sulfates d'alcools gras oxyéthylénés ; les produits de condensation des acides gras avec les iséthionates, avec la
- 15 taurine, avec la méthyltaurine, avec la sarcosine, etc. ; les alkylbenzènesulfonates, notamment avec l'alkyl en  $C_{12}$  ; les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycérides sulfates, etc. Tous ces détergents anioniques, ainsi que de nombreux autres non cités ici, sont bien connus et sont décrits dans la littérature.
- 20 Ces compositions sous forme de shampooings peuvent également contenir divers adjuvants tels que par exemple des parfums, des colorants, des conservateurs, des agents épaississants, des agents stabilisateurs de mousse, des agents adoucissants, ou encore une ou plusieurs résines cosmétiques.
- 25 Dans ces shampooings, la concentration en détergent est généralement comprise entre 5 et 50% en poids et la concentration en polymère de formule I ou  $I_A$  entre 0,01 et 10%, et de préférence entre 0,1 et 5%.

- c) des lotions de mise en plis, notamment pour cheveux
- 30 sensibilisés, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I, en solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique.

- Elles peuvent contenir en outre une autre résine cosmétique. Les résines cosmétiques utilisables dans de telles
- 35 lotions sont très variées. Ce sont notamment des homopolymères ou copolymères vinyliques ou crotoniques comme par exemple la polyvinylpyrrolidone, les copolymères de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, les copolymères d'acide crotonique et



d'acétate de vinyle, etc.

La concentration des polymères de formule I dans ces lotions de mise en plis varie généralement entre 0,1 et 5% et de préférence entre 0,2 et 3%, et la concentration de l'autre résine cosmétique varie sensiblement entre les mêmes proportions.

Le pH de ces lotions de mise en plis varie généralement entre 3 et 9 et de préférence entre 4,5 et 7,5. On peut modifier le pH, si désiré, par exemple par addition d'une alcanolamine comme la monoéthanolamine ou la triéthanolamine ;

d) des compositions de teinture pour cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I, un agent colorant et un support.

Le support est de préférence choisi de façon à constituer une crème.

La concentration des polymères de formule I dans ces compositions de teinture peut varier entre 0,5 et 15% en poids, et de préférence entre 0,5 et 10%.

Dans le cas d'une coloration d'oxydation, la composition de teinture peut être conditionnée en deux parties, la deuxième partie étant de l'eau oxygénée. Les deux parties sont mélangées au moment de l'emploi.

Des exemples de telles compositions et de leur utilisation sont donnés ci-après dans la partie expérimentale ;

e) des laques pour cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent une solution alcoolique ou hydroalcoolique d'une résine cosmétique usuelle pour laques, et au moins un polymère de formule I, cette solution étant placée dans un flacon pour aérosol et mélangée à un propulseur.

On peut par exemple obtenir une laque aérosol selon l'invention en ajoutant la résine cosmétique usuelle et le polymère de formule I au mélange d'un alcool aliphatique anhydre tel que l'éthanol ou l'isopropanol et d'un propulseur ou d'un mélange de propulseurs liquéfiés tels que les hydrocarbures halogénés, du type trichlorofluorométhane ou dichlorodifluorométhane.

Dans ces compositions de laques pour cheveux, la concentration de la résine cosmétique varie généralement entre 0,5 et 3% en poids, et la concentration du polymère de formule I varie généralement entre 0,1 et 3% en poids.

Bien entendu, il est possible d'ajouter à ces laques pour cheveux selon l'invention des adjuvants tels que des colorants, des agents plastifiants ou tout autre adjuvant usuel ;

- f) des lotions traitantes restructurantes, caractérisées
- 5 par le fait qu'elles comprennent au moins un agent ayant des propriétés de restructuration du cheveu et au moins un polymère de formule I.

Les agents de restructuration utilisables dans de telles lotions sont par exemple les dérivés méthylolés décrits dans les

10 brevets français de la demanderesse n° 1 519 979, 1 519 980, 1 519 981, 1 519 982, 1 527 085.

Dans ces lotions, la concentration de l'agent de restructuration varie généralement entre 0,1 et 10% en poids, et la concentration du polymère de formule I varie généralement

15 entre 0,1 et 5% en poids.

g) des compositions de pré-traitement présentées notamment sous forme de solutions aqueuses ou hydroalcooliques, éventuellement en flacon aérosol, ou sous forme de crèmes ou de gels, ces compositions de pré-traitement étant destinées à être

20 appliquées sur les cheveux avant un shampoing, notamment avant un shampoing anionique<sup>et/ou non ionique</sup> avant une coloration d'oxydation suivie d'un shampoing anionique<sup>et/ou non ionique</sup>, ou encore avant un traitement de permanente.

Dans ces compositions de pré-traitement, le polymère I

25 constitue l'ingrédient actif proprement dit, et sa concentration varie généralement de 0,1 à 10%, et en particulier de 0,2 à 5% en poids. Le pH de ces compositions, voisin de la neutralité, varie généralement entre 3 et 9 et notamment entre 6 et 8.

Ces compositions de pré-traitement peuvent contenir

30 divers adjuvants (par exemple des résines), habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques pour cheveux, des modificateurs de pH (par exemple des aminoalcools tels que la monoéthanolamine), etc., comme cela est indiqué pour les compositions du paragraphe (a) ci-dessus.

Les polymères de formule I présentent également des

35 propriétés cosmétiques intéressantes lorsqu'ils sont appliqués sur la peau.

Notamment, ils favorisent l'hydratation de la peau, et

évitent donc son dessèchement. Ils confèrent en outre à la peau une douceur appréciable au toucher.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être des compositions cosmétiques pour la peau caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I.

En outre, elles comprennent généralement au moins un adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques pour la peau.

Les compositions cosmétiques pour la peau selon l'invention sont présentées par exemple sous forme de crèmes, de gels, d'émulsions ou de solutions aqueuses, alcooliques ou hydro-alcooliques.

La concentration du polymère de formule I dans ces compositions pour la peau varie généralement entre 0,1 et 10% en poids.

Les adjuvants généralement présents dans ces compositions cosmétiques sont par exemple des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents épaississants, des agents séquestrants, des agents émulsionnants, etc.

Ces compositions pour la peau constituent notamment des crèmes ou lotions traitantes pour les mains ou le visage, des crèmes anti-solaires, des crèmes teintées, des laits démaquillants, des liquides moussants pour bains, ou encore dans des compositions désodorisantes.

Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Par exemple, pour obtenir une crème, on peut émulsionner une phase aqueuse contenant en solution le polymère de formule I et éventuellement d'autres ingrédients ou adjuvants, et une phase huileuse.

La phase huileuse peut être constituée par divers produits tels que l'huile de paraffine, l'huile de vaseline, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile d'olive, des esters d'acides gras comme le monostéarate de glycéryle, les palmittates d'éthyle ou d'isopropyle, les myristates d'alkyle tels que les myristates de propyle, de butyle ou de cétyle. On peut en outre ajouter des alcools gras comme l'alcool cétylique ou des cires telles que par exemple la cire d'abeille.

Les polymères de formule I peuvent être présents dans les compositions cosmétiques pour la peau selon l'invention, soit à titre d'additif, soit à titre d'ingrédient actif principal dans des crèmes ou lotions traitantes pour les mains ou le visage, 5 soit encore à titre d'additif dans des compositions de crèmes antisolaires, de crèmes teintées, de laits démaquillants, d'huile ou de liquides moussants pour bains, etc.

La présente invention a en particulier pour objet les compositions cosmétiques telles que définies ci-dessus comprenant 10 au moins l'un quelconque des polymères de formule I décrits ci-après dans les exemples n° 1 à 140. Ces compositions cosmétiques particulières sont soit des compositions pour cheveux, soit des compositions pour la peau.

L'invention a pour troisième objet un procédé de 15 traitement cosmétique caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux ou sur la peau au moins un polymère de formule I à l'aide d'une composition cosmétique à base de polymère I telle que définie ci-dessus.

En particulier l'invention a pour objet un procédé de 20 traitement des cheveux consistant à appliquer sur les cheveux, avant un shampoing anionique ou avant une coloration d'oxydation suivie d'un shampoing anionique, au moins un polymère de formule I à l'aide d'une composition de pré-traitement telle que définie ci-dessus.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention, sans toutefois la limiter.

#### EXEMPLES DE PREPARATION DE DIAMINES DE DEPART -

##### Préparation N° 1

##### N,N'-dibutyl N,N'-diméthyl diamino-1,6 hexane

30 a) On ajoute lentement et en agitant 61 g de dibromo-1 hexane à 91 g de n-butylamine préalablement amenée à une température de 75°C. La température du mélange réactionnel s'élève progressivement jusqu'à 95°C. En fin d'introduction le bromhydrate formé cristallise et la température croît jusqu'à 110°C. On 35 refroidit à 60°C et on introduit successivement 250 cm<sup>3</sup> d'eau et 50 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse concentrée de soude.

On continue l'agitation pendant 1/2 heure puis sépare

par filtration et séchage sous pression réduite, le précipité de N,N'-dibutyl diamino-1,6 hexane.

- b) 37 g de ce dernier produit sont ajoutés, en agitant et en maintenant la température inférieure à +5°C, à un mélange de 108 g d'acide formique pur et de 11 g d'eau. Puis on introduit en 10 minutes 117 g d'une solution aqueuse à 30% de formaldéhyde. La température est alors portée lentement à 100°C et on agite à cette température jusqu'à fin du dégagement de gaz carbonique. Le mélange réactionnel est alors concentré sous pression réduite et le résidu rendu alcalin par addition d'environ 150 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse concentrée de soude. On extrait trois fois par 200 cm<sup>3</sup> d'éther isopropylique. Les phases organiques réunies sont lavées trois fois par 100 cm<sup>3</sup> d'eau, séchées et concentrées. Le résidu est distillé sous vide et on recueille 72 g de N,N'-dibutyl N,N'-diméthyl diamino-1,6 hexane, distillant à 98-99°C sous 0,1 mm de mercure.

#### Préparation N° 2

##### N,N'-diméthyl N,N'-dioctyl diamino-1,3 propane

- a) N-méthyl octylamine.
- On dissout 523 g de benzène sulfonamide de l'octylamine dans 1500 cm<sup>3</sup> de xylène anhydre. On introduit ensuite, en agitant 835 cm<sup>3</sup> d'une solution éthanolique d'éthylate de sodium 2,4 N puis on élimine l'éthanol par distillation. Tout en maintenant le mélange réactionnel agité à 100-110°C, on introduit en 1 heure 385 cm<sup>3</sup> de sulfate de méthyle et chauffe à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement on élimine par filtration les sels minéraux. On ajoute au filtrat 1500 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse concentrée de soude, décante et lave 4 fois la phase xylénique avec 1000 cm<sup>3</sup> d'eau, puis concentre. Le résidu obtenu est ajouté à un mélange de 1400 g d'acide sulfurique concentré et de 560 g de glace pilée et l'ensemble est porté en agitant à 160°C pendant 16 heures. Après refroidissement le mélange réactionnel est versé sur 3 kg de glace pilée, et rendu alcalin par addition de 3500 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse concentrée de soude. On extrait trois fois par 2000 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, lave les phases organiques à l'eau, sèche et concentre sous pression réduite. Le résidu est distillé et on recueille la fraction distillant à

45-50°C sous 0,2 mm de mercure.

b) N,N'-diméthyl N,N'-dioctyl diamino-1,3 propane.

On ajoute 69 g de dibromo-1,3 propane à un mélange de 107 g de N-méthyl octylamide et de 87,5 g de N-éthyl diisopropyl-  
5 amine en maintenant la température à 100-105°C. On agite ensuite pendant 7 heures à 120°C, refroidit et ajoute 500 cm<sup>3</sup> d'eau et 200 cm<sup>3</sup> d'éther. La phase aqueuse est décantée et la phase étherée est traitée par 50 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse concentrée de soude, décantée et lavée trois fois par 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Après  
10 séchage on évapore l'éther puis la N-méthyl octylamine de départ n'ayant pas réagi. Le résidu obtenu comporte deux phases que l'on sépare.

La phase supérieure limpide est purifiée par distillation ; on recueille le N,N'-diméthyl N,N'-dioctyl diamino-1,3  
15 propane distillant à 150-153°C sous 0,5 mm de mercure.

#### Préparation N° 3

##### N,N'-didécyl N,N'-diméthyl diamino-1,5 pentane

a) N,N'-didécyl diamino-1,5 pentane.

On soumet 297 g de benzène sulfonamide de la n-décylamine  
20 à l'action de l'éthylate de sodium, de façon analogue à celle décrite à l'exemple 2, pour former le dérivé sodé correspondant. Après avoir éliminé l'éthanol par évaporation, on introduit en agitant, à température voisine de 120°C, 162 g de diiodo-1,5 pentane. On maintient pendant 4 heures à reflux du xylène puis  
25 refroidit et ajoute en agitant 500 cm<sup>3</sup> d'eau pour dissoudre les sels minéraux formés.

La phase organique est alors décantée, séchée et concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est chauffé pendant 14 heures à 130°C en présence de 300 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique  
30 à 85%. Après refroidissement on verse le mélange réactionnel sur 1,5 kg de glace pilée et amène à pH 10 par addition d'une solution aqueuse de soude à 30%. Le précipité formé est séparé par filtration, lavé à l'eau et séché. On obtient le N,N'-didécyl diamino-1,5 pentane.

35 b) N,N'-didécyl N,N'-diméthyl diamino-1,5 pentane.

Par méthylation du produit obtenu en a), selon une méthode analogue à celle décrite dans la préparation N° 1, on

obtient le N,N'-didécyl N,N'-diméthyl diamino-1,5 pentane.

E<sub>b</sub> = 193-195°C (0,4 mm Hg).

Préparation N° 4

N,N'-didodécyl N,N'-diméthyl diamino-1,3 propanol-2

- 5 On ajoute lentement 26,6 g d'épichlorhydrine à un mélange fortement agité de 370 g de N-méthyl dodécylamine et de 600 cm<sup>3</sup> d'eau. Dès la fin de l'addition le mélange réactionnel est chauffé à 90°C pendant 12 heures. Après refroidissement on ajoute 10 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse concentrée de soude et extrait trois
- 10 fois avec 200 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle. Les solutions d'extraction sont séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous pression réduite. On obtient une première fraction correspondant à la N-méthyl dodécylamine en excès ; la deuxième fraction distillant à 235°-240°C sous 1,5 mm/Hg est la diamine ditertiaire.

15 Préparation n° 5

N,N'-di(-hydroxy-2) éthyl N,N'-dioctyl diamino-1,3 propane

On chauffe à reflux pendant 50 heures un mélange constitué par :

- 20 - 100 g de N(-hydroxy-2) éthyl octylamine  
- 28,6 g de dibromo-1,3 propane  
- 22 g de carbonate de potassium  
- 300 cm<sup>3</sup> d'éthanol.

- Les sels minéraux sont éliminés par filtration, l'éthanol est distillé sous pression réduite puis le résidu
- 25 est distillé sous vide. La diamine attendue distille à 200-206°C sous 1 mm de mercure.

Préparation n° 6

Disulfure de N-butyl N-méthyl amino-2 éthyle

- 30 On dissout 44 g de bromhydrate de N-butyl N-méthyl bromo-2 éthylamine dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau. Puis, en maintenant la température au voisinage de 0°C, on ajuste le pH de la solution à 7 par addition de soude diluée. On élève ensuite la température à 60°C tout en introduisant une solution de 43,7 g de thiosulfate de sodium (sous forme de pentahydrate) dans 15,6 cm<sup>3</sup> d'eau.

- 35 Le mélange réactionnel est maintenu à 60°C pendant 8 heures puis après refroidissement on ajoute 71 cm<sup>3</sup> de solution

aqueuse concentrée de soude. On laisse reposer 2 heures puis extrait la phase organique avec 100 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, sèche l'extrait et le concentre sous pression réduite.

Par distillation du résidu on obtient la diamine  
5 attendue : Eb = 140-150°C (1,2 mm/Hg).

De façon analogue, on a préparé selon les méthodes décrites précédemment les diamines di-tertiaires indiquées dans le tableau I suivant ; ces diamines di-tertiaires sont utilisées comme procuits de départ dans les exemples de préparation de  
10 polymères de formule I donnés ci-après dans la partie expérimentale.

TABLEAU I

	Préparation N°	Méthode N°	A <sub>1</sub>	R	R'
15	7	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
	8	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
20	9	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
	10	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
	11	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
	12	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
25	13	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	cyclohexyle
	14	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	isobutyle
	15	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
	16	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
30	17	1	p-xylylidène	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
	18	1	m-xylylidène	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
	19	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
	20	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
35	21	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	isopropyle
	22	1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	benzyle



TABLEAU I (suite)

	Préparation N°	Méthode N°	A <sub>1</sub>	R	R'
5	23	1	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{13}$
	24	1	$(\text{CH}_2)_8$	$\text{CH}_3$	isobutyle
10	25	1	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \\   \quad   \\ \text{HC}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH} \\   \quad   \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$
	26	1	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9$
15	27		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
	28		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$
20	29		$(\text{CH}_2)_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
	30		$(\text{CH}_2)_6$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
25	31		$(\text{CH}_2)_6$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9$
	32		$(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
30	33		$(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$

EXEMPLES DE PREPARATION DES POLYMERES DE FORMULE I :

Dans tous les exemples ci-dessous, les polymères sont isolés, sauf indications contraires, par concentration du mélange réactionnel sous pression réduite et séchage sous vide (de l'ordre de 0,1 mm de mercure), en présence d'anhydride phosphorique. Dans les exemples 1 à 73, le procédé utilisé est le procédé 1a.

EXEMPLE 1 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,  $A = (CH_2)_6$ ,  $B = (CH_2)_3$  et  $X = Br$ )

On agite pendant 170 heures à température ambiante une solution constituée par :

- 172,3 g de N,N,N',N'-tétraméthyl hexaméthylène-diamine,

- 202 g de dibromo-1,3 propane

dans 650 cm<sup>3</sup> d'un mélange 50 : 50 de méthanol-diméthyl-formamide.

Par addition d'acétone anhydre on obtient un précipité blanc que l'on essore et sèche.

Le polymère obtenu contient 35,4 % de Br.

EXEMPLE 2 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,  $A = B = (CH_2)_6$  et  $X = Br$ )

20

On chauffe à reflux pendant 24 heures, en agitant, une solution de :

- 172,3 g de N,N,N',N'-tétraméthyl hexaméthylène-diamine

25

- 244 g de dibromo-1,6 hexane,

dans 1600 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 36,6 % de Br.

Il est soluble dans l'eau.

EXEMPLE 3 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,

30

$A = (CH_2)_2$ ,  $B = CH_2$  -  -  $CH_2$  - et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 50 heures un mélange de :

- 116,2 g de N,N,N',N'-tétraméthyl éthylènediamine

35

- 264 g de bromure de p-xylylidène,

dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Par refroidissement, on obtient un précipité que l'on sépare par filtration et sèche.

Le polymère résultant contient 38,8% de Br.

Il est soluble dans les mélanges eau-éthanol.

EXEMPLE 4 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,

$R' = C_{12}H_{25}$ ,  $A = (CH_2)_3$ ,  $B = (CH_2)_6$  et  $X = Br$ )

5 On chauffe à reflux pendant 80 heures une solution de :

- 438 g de N,N'-didodécyl N,N'-diméthyl triméthylène-  
diamine

- 244 g de dibromo-1,6 hexane,

dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

10 Le polymère résultant contient 23,4% de Br.

Il est soluble dans l'éthanol.

EXEMPLE 5 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,

$A = (CH_2)_6$ ,  $B = (CH_2)_{10}$  et  $X = Br$ ).

On chauffe à reflux pendant 45 heures une solution de :

15 - 256 g de N,N'-dibutyl N,N'-diméthyl hexaméthylène-  
diamine

- 300 g de dibromo-1,10 décane,

dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 25,0% de Br.

20 Il est soluble dans l'eau et l'éthanol.

EXEMPLE 6 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_8H_{17}$

$A = (CH_2)_{10}$ ,  $B = (CH_2)_4$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 60 heures une solution  
constituée par :

25 - 424 g de N,N'-diméthyl N,N'-dioctyl décaméthylène-  
diamine

- 216 g de dibromo-1,4 butane,

dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère résultant contient 21,1% de Br.

30 EXEMPLE 7 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_8H_{17}$

$A = (CH_2)_3$ ,  $B = (CH_2)_4$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 60 heures une solution  
constituée par :

35 - 326 g de N,N'-diméthyl N,N'-dioctyl triméthylène-  
diamine

- 216 g de dibromo-1,4 butane.

Le polymère obtenu contient 26,0% de Br.

EXEMPLE 8 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_{12}H_{25}$   
 $A = (CH_2)_{10}$ ,  $B = (CH_2)_4$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 80 heures une solution constituée par :

- 5 - 537 g de N,N'-didodécyl N,N'-diméthyl décaméthylène-diamine  
 - 216 g de dibromo-1,4 butane  
 dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 20,6% de Br.

- 10 Il est soluble dans l'éthanol.

EXEMPLE 9 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,  
 $A = B = (CH_2)_{10}$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 25 heures une solution obtenue à partir de :

- 15 - 225 g de N,N,N',N'-tétraméthyl décaméthylène-diamine  
 - 301 g de dibromo-1,10 décane  
 dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 28,0 % de Br.


EXEMPLE 10 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_8H_{17}$ ,  
 $A = B = (CH_2)_6$  et  $X = Br$ )

- 20 On chauffe à reflux pendant 40 heures une solution constituée par :

- 368 g de N,N'-diméthyl N,N'-dioctyl hexaméthylène-diamine  
 25 - 244 g de dibromo-1,6 hexane,  
 dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 24,3% de Br.

EXEMPLE 11 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,

- 30  $A = (CH_2)_3$ ,  $B = CH_2$    $-CH_2$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 65 heures un mélange de :

- 214 g de N,N'-dibutyl N,N'-diméthyl triméthylène-diamine  
 35 - 264 g de bromure de p-xylylidène,  
 dans 1800 cm<sup>3</sup> de méthanol.

Le polymère obtenu contient 30,7 % de Br.

Il est soluble dans l'eau et dans les mélanges

eau-éthanol.

EXEMPLE 12 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,  
 $A = B = (CH_2)_{10}$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 55 heures une solution de  
5 - 312 g de N,N'-dibutyl N,N'-diméthyl décaméthylène-  
diamine

- 301 g de dibromo-1,10 décane,

dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 23,2 % de Br.

10 Il est soluble dans l'eau et dans l'éthanol.

EXEMPLE 13 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,  
 $A = (CH_2)_6$ ,  $B = (CH_2)_4$  et  $X = Br$ )

On agite pendant 170 heures à température ambiante  
une solution constituée par :

15 - 172,3 g de N,N,N',N'-tétraméthyl hexaméthylène-  
diamine,

- 216 g de dibromo-1,4 butane.

dans 650 cm<sup>3</sup> d'un mélange 50:50 méthanol-diméthylformamide.

20 Par addition d'acétone anhydre on obtient un précipité  
blanc que l'on essore et sèche.

Le polymère contient 36,6 % de Br.

Il est soluble dans l'eau.

EXEMPLE 14 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,  
 $A = (CH_2)_3$ ,  $B = (CH_2)_4$  et  $X = Br$ )

25 On chauffe à reflux pendant 70 heures en agitant une  
solution de :

- 214,4 g de N,N'-dibutyl N,N'-diméthyl triméthylène-  
diamine

- 216 g de dibromo-1,4 butane,

30 dans 3600 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 32,8% de Br.

Il est soluble dans l'eau et l'éthanol.

EXEMPLE 15 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_4H_9$ ,  
 $A = B = (CH_2)_6$  et  $X = Br$ )

35 On chauffe à reflux pendant 40 heures une solution  
constituée par :

- 256 g de N,N'-dibutyl N,N'-diméthyl hexaméthylène-  
diamine

- 244 g de dibromo-1,6 hexane,  
dans 3600 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère contient 28,2 % de Br.

Il est soluble dans l'eau et l'éthanol.

5 EXEMPLE 16 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_{12}H_{25}$ ,  
 $A = (CH_2)_6$ ,  $B = (CH_2)_3$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 30 heures une solution de :

- 480,9 g de N,N'-didodécyl N,N'-diméthyl hexaméthylène  
diamine

10 - 202 g de dibromo-1,3 propane,

dans un mélange de 2000 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile et de 4000 cm<sup>3</sup>  
d'isopropanol.

Le polymère formé contient 20,65 g de Br.

Il est soluble dans l'éthanol et dans les mélanges

15 eau-éthanol.

EXEMPLE 17 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,

$A = (CH_2)_3$ ,  $B = (CH_2)_6$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 55 heures une solution  
constituée par :

20 - 130,2 g de N,N,N',N'-tétraméthyl triméthylène-diamine  
- 244 g de dibromo-1,6 hexane.

Le polymère formé contient 39,6 % de Br.

Il est soluble dans l'eau et l'éthanol.

EXEMPLE 18 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,

25  $A = (CH_2)_2$ ,  $B = (CH_2)_6$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 50 heures une solution  
constituée par :

- 116,2 g de N,N,N',N'-tétraméthyl éthylènediamine  
- 244 g de dibromo-1,6 hexane

30 dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère contient 41,9 % de Br.

Il est soluble dans l'eau et dans les mélanges

eau-éthanol.

EXEMPLE 19 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,

35  $A = (CH_2)_2$ ,  $B = (CH_2)_{10}$  et  $X = Br$ )

On chauffe à reflux pendant 60 heures une solution  
constituée par :

- 116,2 g de N,N,N',N'-tétraméthyl éthylènediamine

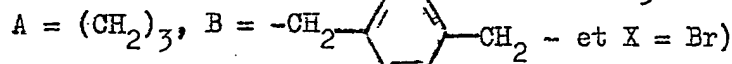
- 300 g de dibromo-1,10 décane,  
dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 34,1% de Br.

Il est soluble dans l'éthanol et dans les mélanges

5 eau-éthanol.

EXEMPLE 20 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = \text{CH}_3$ ,



On chauffe à reflux pendant 70 heures un mélange

10 constitué par :

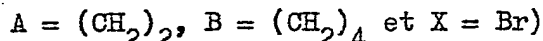
- 130,2 g de N,N,N',N'-tétraméthyl triméthylènediamine

- 264 g de bromure de p-xylylidène

dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 37,7% de Br.

15 EXEMPLE 21 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = \text{CH}_3$ ,



On chauffe à reflux pendant 50 heures une solution de :

- 116,2 g de N,N,N',N'-tétraméthyl éthylènediamine

- 216 g de dibromo-1,4 butane,

20 dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère formé contient 45,8% de Br.

Il est soluble dans l'eau et dans les mélanges eau-  
éthanol.

EXEMPLE 22 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = \text{CH}_3$ ,

25  $A = (\text{CH}_2)_3, B = (\text{CH}_2)_4 \text{ et } X = \text{Br})$

On chauffe à reflux pendant 55 heures une solution

constituée par :

- 130,2 g de N,N,N',N'-tétraméthyl triméthylènediamine

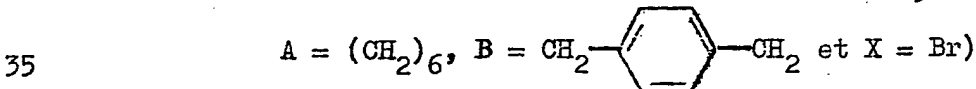
- 216 g de dibromo-1,4 butane,

30 dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère formé contient 46,2% de Br.

Il est soluble dans l'eau et l'éthanol.

EXEMPLE 23 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = \text{CH}_3$ ,



On chauffe à reflux pendant 1 heure un mélange de :

- 172,3 g de N,N,N',N'-tétraméthyl hexaméthylènediamine

- 264 g de bromure de p-xylylidène,  
dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Après refroidissement le précipité est essoré et  
séché. Le polymère contient 34,6% de Br.

5 Il est soluble dans l'eau.

EXEMPLE 24 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = \text{CH}_3$ ,

$A = (\text{CH}_2)_6$ ,  $B = (\text{CH}_2)_{10}$  et  $X = \text{Br}$ )

On chauffe à reflux pendant 15 heures une solution  
constituée par :

10 - 172,3 g de N,N,N',N'-tétraméthyl hexaméthylènediamine  
- 300 g de dibromo-1,10 décane  
dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 32,7% de Br.

Il est soluble dans l'eau et l'éthanol.

15 EXEMPLE 25 - Polymère de formule I (avec  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{C}_4\text{H}_9$ ,

$A = (\text{CH}_2)_3$ ,  $B = (\text{CH}_2)_{10}$  et  $X = \text{Br}$ )

On chauffe à reflux pendant 70 heures une solution de  
- 214,4 g de N,N'-dibutyl N,N'-diméthyl triméthylène-  
diamine

20 - 300 g de dibromo-1,10 décane,  
dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère obtenu contient 27,3% de Br.

Il est soluble dans l'éthanol et dans les mélanges  
eau-éthanol.

25 EXEMPLE 26 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = \text{CH}_3$ ,

$A = (\text{CH}_2)_3$ ,  $B = (\text{CH}_2)_{10}$  et  $X = \text{Br}$ )

On chauffe à reflux pendant 38 heures une solution  
constituée par :

30 - 130,2 g de N,N,N',N'-tétraméthyl triméthylènediamine  
- 300 g de dibromo-1,10 décane  
dans 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre.

Le polymère formé contient 34,3% de Br.

Il est soluble dans l'eau et dans l'éthanol.

EXEMPLE 27 - Polymère de formule I (avec  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$

35  $A = (\text{CH}_2)_6$ ,  $B = (\text{CH}_2)_4$  et  $X = \text{Br}$ )

On chauffe pendant 12 heures à 85°C une solution de :

- 480,9 g de N,N'-didodécyl N,N'-diméthyl hexaméthylène-  
diamine



- 216 g de dibromo-1,4 butane,  
dans un mélange de 2000 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile et 4000 cm<sup>3</sup>  
d'isopropanol.

Le polymère formé contient 20,4% de Br.

5 Il est soluble dans l'éthanol.

EXEMPLE 28 - Polymère de formule I (avec  $R = CH_3$ ,  $R' = C_{12}H_{25}$   
 $A = (CH_2)_5$ ,  $B = (CH_2)_5$  et  $X = Br$ )

On chauffe pendant 28 heures à 85°C une solution de :

10 -480,9g de N,N'-didodécyl N,N'-diméthyl hexaméthylène-  
diamine

- 230 g de dibromo-1,5 pentane,  
dans un mélange de 2000 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile et 4000 cm<sup>3</sup>  
d'isopropanol.

Le polymère formé contient 19,9% de Br.

15 Il est soluble dans l'éthanol.

En opérant selon des méthodes analogues à celles  
décrites dans les exemples précédents, on a obtenu par le  
procédé 1 défini précédemment les polymères de formule I dont  
la structure est indiquée dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

	Ex. n°	A	B	R	R'	X	Soluble dans
5	29	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	eau
	30	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	éthanol eau-éthanol
10	31	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	éthanol eau-éthanol
	32	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	éthanol
	33	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	éthanol
15	34	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	éthanol
	35	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	p-xylylidène	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	éthanol
20	36	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	p-xylylidène	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Br	éthanol
	37	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Br	éthanol eau-éthanol
	38	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Br	éthanol
25	39	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Br	éthanol
	40	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Br	éthanol
30	41	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	cyclohexyl	Br	eau-éthanol, éthanol
	42	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	eau-éthanol, éthanol

TABLEAU II (suite)

Ex. n°	A	B	R	R'	X	Soluble dans
5	43 $(CH_2)_6$	Mélange $(CH_2)_3$ 50% en moles $(CH_2)_{10}$ 50% en moles	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol, éthanol
	44 $(CH_2)_6$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	iso- $C_3H_7$	Br	eau, eau- éthanol
10	45 $(CH_2)_3$	$(CH_2)_6$	$CH_3$	benzyle	Br	éthanol, eau- éthanol
	46 $(CH_2)_6$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$C_4H_9$	Br	eau, eau- éthanol, éthanol
15	47 $(CH_2)_6 + 1,6\%$ en poids de groupes ter- minaux $-N(C_2H_5)_3$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol
20	48 $(CH_2)_6 + 2,8\%$ en poids de groupes terminaux $-N(C_2H_5)_3$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol
25	49 $(CH_2)_6 + 7,4\%$ en poids de groupes terminaux $-N(C_2H_5)_3$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol
	50 $(CH_2)_6$	$(CH_2)_4$	$CH_3$	$C_{10}H_{21}$	Br	éthanol
30	51 $(CH_2)_6$	p-xylylidène	$CH_3$	$C_{10}H_{21}$	Br	éthanol
	52 p-xylylidène	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$C_4H_9$	Br	éthanol, eau- éthanol
	53 $(CH_2)_6$	$(CH_2)_3$	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		Br	eau, eau- éthanol
35	54 $(CH_2)_6$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	benzyle	Br	eau, eau- éthanol, éthanol

Ex. n°	A	B	R	R'	X	soluble dans
55	m-xylylidène	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$C_4H_9$	Br	eau, eau- éthanol, éthanol
56	$(CH_2)_8$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	iso- $C_4H_9$	Br	eau- éthanol, éthanol
57	$(CH_2)_6$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$C_3H_7$	Br	eau, eau- éthanol
58	$(CH_2)_{12}$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$C_4H_9$	Br	eau, eau- éthanol, éthanol
59	$(CH_2)_6$	o-xylylidène	$CH_3$	$C_8H_{17}$	Br	éthanol
60	$(CH_2)_6$	o-xylylidène	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol
61	$(CH_2)_6$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$CH_3$	I	eau, eau- éthanol
62	$(CH_2)_{10}$	$(CH_2)_3$	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		Br	eau, eau- éthanol, éthanol
63	$(CH_2)_6$	$-CH_2-CH_2-CH-$ $ $ $CH_3$	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol, éthanol
64	$(CH_2)_{10}$	$(CH_2)_4$	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol, éthanol
65	$(CH_2)_6$	$-(CH_2)_3-CH$ $ $ $CH_3$	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol, éthanol
66	$-CH_2-CH_2-CH-$ $ $ $CH_3$	$(CH_2)_6$	$CH_3$	$C_6H_{13}$	Br	éthanol
67	$(CH_2)_3$	$(CH_2)_6$	$-(CH_2-O-(CH_2)_2-$		Br	eau, eau- éthanol
68	$(CH_2)_5$	$(CH_2)_7$	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol, éthanol
69	$(CH_2)_5$	$(CH_2)_9$	$CH_3$	$CH_3$	Br	eau, eau- éthanol

TABLEAU II (suite)

no	A	B	R	R'	X	soluble dans
5	70 $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	éthanol
10	71 $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	$(\text{CH}_2)_6$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	Br	éthanol
15	72 $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_{12}\text{H}_{25}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	eau-éthanol, éthanol
	73 $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_{12}\text{H}_{25}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	$(\text{CH}_2)_6$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9$	Br	éthanol

EXEMPLE 74 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,  
 $A = B = (CH_2)_{10}$  et  $X = Br$ )

On dissout 50 g de bromhydrate de bromo-10 décyl diméthylamine, préparé selon M.R. LEHMAN, C.D. THOMPSON et  
 5 C.S. MARVEL, J.A.C.S., 55, 1977 (1933) dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau.  
 On ajoute une solution aqueuse de soude à 25% jusqu'à pH 12.  
 On extrait au chloroforme et évapore les extraits à sec.  
 On dissout le résidu dans 250 cm<sup>3</sup> de méthanol et chauffe la solution à reflux pendant 24 heures.

10 Par addition d'acétate d'éthyle, on obtient un précipité du polymère formé, qui contient 27,8% de Br.

Il est soluble dans l'eau et dans l'éthanol, et est pratiquement identique au produit décrit ci-dessus à l'exemple 9.

Le bromhydrate de bromo-10 décyl diméthylamine utilisé  
 15 comme produit de départ est obtenu de la façon suivante : on dissout 12,6 g de phénoxy-10 décyl diméthylamine dans 63 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 48% d'acide bromhydrique. On chauffe la solution à 150°C et distille sous la pression atmosphérique jusqu'à ce que la température des vapeurs atteigne 125°C. On ajoute alors  
 20 63 cm<sup>3</sup> d'acide bromhydrique à 48% et recommence la distillation jusqu'à ce qu'on ait obtenu 110 cm<sup>3</sup> de distillat. On évapore à sec le résidu sous pression réduite, et purifie le bromhydrate obtenu par recristallisation dans un mélange éthanol-éther.

EXEMPLE 75 -

25 Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,  
 $A = (CH_2)_6$ ,  $B = CH_2 - CHOH - CH_2$  et  $X = Cl$ ). Procédé 1a.

On chauffe à reflux pendant 50 heures une solution constituée par :

- 172,3 g de N,N,N',N'-tétraméthyl hexaméthylène diamine,
- 30 - 129 g de dichloro-1,3 propanol-2,
- 3200 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile.

Le polymère obtenu contient 19,3 % de  $Cl^-$ .

Il est soluble dans l'eau et l'éthanol.

EXEMPLE 76 -

35 Polymère de formule I (avec  $R = R' = CH_3$ ,  
 $A = -(CH_2)_3-$ ,  $B = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ , et  $X = Cl$ ). Procédé 1a.

On chauffe à 100°C pendant 32 heures, sous agitation, un mélange de :

- 130 g de N,N,N',N'-tétraméthyl triméthyl diamine,
- 143 g de dichloro-2,2' diéthyléther,
- 3200 cm<sup>3</sup> de diméthyl formamide.

Le polymère précipité est filtré, lavé à l'acétone

5 anhydre et séché.

Il contient 21,5 % de Cl<sup>⊖</sup>.

Il est soluble dans l'eau.

EXEMPLE 77 -

Polymère de formule I (avec R' = CH<sub>3</sub>, R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH,

10 A = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, B = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, et X = Br). Procédé 1a.

On chauffe à reflux pendant 170 heures une solution constituée par :

- 232,3 g de N,N'-dihydroxyéthyl N,N'-diméthyl hexaméthylène diamine,

15 - 202 g de dibromo-1,3 propane,

- 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol.

Le polymère obtenu contient 31,5% de Br<sup>⊖</sup>.

Il est soluble dans l'eau et dans un mélange eau-éthanol 50 : 50.

20 EXEMPLE 78 -

Polymère de formule I avec R = R' = CH<sub>3</sub>,

A = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - S - S - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -, B = -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> - et X = Br.

Procédé 1a.

On chauffe 30 heures à 95°C, sous agitation, un mélange

25 de :

- 208,4 g de disulfure de N,N-diméthyl amino-2 éthyle,

- 230 g de dibromo-1,5 pentane,

- 3200 cm<sup>3</sup> de diméthyl formamide.

Le polymère obtenu contient 33,8 % de Br<sup>⊖</sup>.

30 Il est soluble dans l'eau et dans un mélange eau-éthanol 50 : 50.

EXEMPLE 79 - Polymère de formule I (avec R = R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

B = CH<sub>2</sub> - CHOH - CH<sub>2</sub> -, A = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- et X = Br). Procédé 1b.

On chauffe à reflux pendant 300 heures une solution

35 constituée par :

- 230,3 g de dimorpholino-1,3 propanol-2

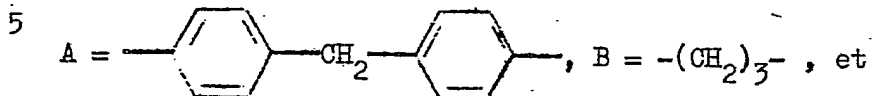
- 244 g de dibromo-1,6 hexane,

- 3200 cm<sup>3</sup> de méthanol.

Le polymère obtenu contient 30,0% de  $\text{Br}^-$ .

Il est soluble dans l'eau et dans un mélange eau-éthanol 50 : 50.

EXEMPLE 80 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = \text{CH}_3$ ,



$X = \text{Br}$ ). Procédé 1a.

On chauffe à reflux pendant 26 heures une solution constituée par :

- 10 - 254 g de N,N,N',N'-tétraméthyl diamino-4,4' diphényl méthane,  
 - 202 g de dibromo-1,3 propane,  
 - 900 cm<sup>3</sup> de diméthyl formamide,  
 - 900 cm<sup>3</sup> de méthanol.

- 15 On évapore le méthanol et ajoute 2000 cm<sup>3</sup> d'acétone anhydre. On refroidit et filtre le polymère formé. Il contient 25,8% de  $\text{Br}^-$ .

Il est soluble dans l'eau et dans un mélange eau-éthanol 50 : 50.

- 20 EXEMPLE 81 - Polymère de formule I (avec  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  
 $A = \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{O---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$ ,  $B = \text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---}$  (para), et  $X = \text{Br}$ ).  
 Procédé 1a.

On chauffe à reflux pendant 60 heures une solution constituée par :

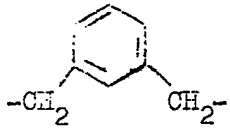
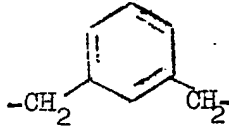
- 25 - 160,3 g de bis-(diméthylamino)-2,2' diéthyl éther,  
 - 264 g de bromure de para-xylylidène,  
 - 1000 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile,  
 - 4000 cm<sup>3</sup> d'isopropanol.

Le polymère obtenu contient 33,8% de  $\text{Br}^-$ .


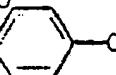
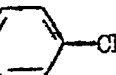
- 30 Il est soluble dans l'eau et dans un mélange eau-éthanol 50 : 50.

D'une manière analogue on a préparé les polymères quaternisés cités dans le tableau ci-joint.

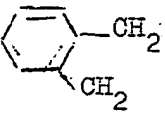
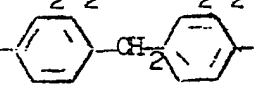
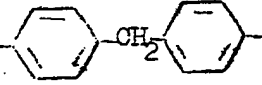
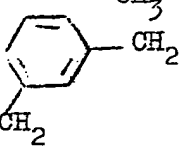
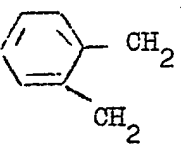


Ex. n°	R	R'	A	B	X	Solu- ble dans	Pro- cé- dé
82	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_3$	$(\text{CH}_2)_6$	Br	Eau	1a
83	"	$\text{CH}_3$	"	$(\text{CH}_2)_{10}$	Br	eau- éthanol	1a
84	"	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	"	$-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$	Br	Ethanol,	1a
85	"	"	"	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	Br	eau- éthanol	1a
86	"	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_3$	Br	Ethanol,	1a
87	"	$\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{10}$	"	Br	eau- éthanol	1a
88	"	$\text{CH}_3$		$(\text{CH}_2)_6$	Br	"	1a
89	"	$\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{CH}_2)_6$	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	Br	Ethanol	1a
90	"	$\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_3$	$-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$	Br	eau- éthanol	1b
91	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$	$(\text{CH}_2)_3$	Br	"	1a
92	$\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	"	"	Br	Ethanol	1a
93	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	"	$(\text{CH}_2)_4$	Br	eau- éthanol	1*
94	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	"	$(\text{CH}_2)_6$	Br	"	1a
95	$\text{CH}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	"	"	Br	Ethanol,	1a
96	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	"	$-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$	Br	eau- éthanol	1a
97	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	"	$(\text{CH}_2)_{10}$	Br	"	1a
98	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	"	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{22}$	Br	"	1a
99	$\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9$	"		Br	"	1a

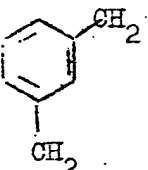

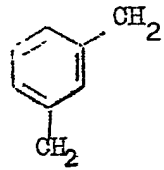
(suite)

Ex. n°	R	R'	A	B	X	Solu- ble dans	Pro- cé- dé
100	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -  -CH <sub>2</sub> -	Br	Eau, eau- éthanol	1a
101	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	"	1a
102	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Br	"	1a
103	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	"	1a
104	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -	Br	"	1b
105	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -	Br	"	1b
106	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub>	Br	Eau	1b
107	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub>	Br	Eau, eau- éthanol	1b
108	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"	Br	"	1b
109	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"	Br	Eau, éthanol	1b
110	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	"	Br	"	1b
111	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -  -CH <sub>2</sub> -	"	Br	Eau, eau- éthanol	1b
112	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	"	1a
113	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	"	1a
114	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Br	"	1a
115	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -	Br	"	1a
116	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -	Br	Eau, éthanol	1a
117	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> -  -CH <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Br	Eau, eau- éthanol	1a
118	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	"	Br	Ethanol	1a
119	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"	Cl	Eau, eau- éthanol	1a
120	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	"	Br	Ethanol, eau- éthanol	1a

(suite)

Ex. n°	R	R'	A	B	X	Solu- ble dans	Pro- pé- riétés
121	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	Br	Eau, éthanol	1a
122	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	Br	"	1a
123	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		Br	Eau	1a
124	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-   CH <sub>3</sub>	Br	Eau, éthanol	1a
125	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	Eau	1a
126	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>   OH	Br	Alcool	1a
127	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Br	Eau, éthanol	1a
128	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-   CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>   OH	Br	Eau	1b
129	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>			CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>   OH	Br	Eau	1b
130	CH <sub>3</sub>	iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	Br	Eau, éthanol	1a
131	CH <sub>3</sub>	iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	Eau	1a
132	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH-   CH <sub>3</sub>	Br	Eau	1a
133	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>		Br	Eau, éthanol	1a

(suite)

Ex. n°	R	R'	A	B	X	Soluble dans	Procé- dé
134	CH <sub>3</sub>	benzyle	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	Br	Eau, éthanol	1a
135	CH <sub>3</sub>	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	Cl	Ethanol	1a
136	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Br	Eau	1a
137	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Br	Eau, éthanol	1a
138	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>	Br	"	1a
139	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	"	1a
140	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	"	1a

EXEMPLES DE COMPOSITIONS ET DE TRAITEMENT COSMETIQUESEXEMPLE I - Crèmes traitantes pour les mains

1. On prépare la crème suivante :

	- Huile de vaseline .....	10 g
5	- Alcool cétylique .....	6 g
	- Mono stéarate de glycéryl auto-émulsionnable ....	4 g
	- Triéthanolamine .....	2 g
	- p-hydroxy benzoate de méthyle .....	0,1 g
	- Polymère de l'exemple 1 .....	4 g
10	- Eau q.s.p. ....	100 g

On applique cette crème sur les mains en frottant pour la faire pénétrer.

Les mains sont douces et ont un toucher agréable.

2. On obtient des résultats analogues en remplaçant dans la formule de crème ci-dessus les 4 grammes de polymère de l'exemple 1 par 3,5 grammes de polymère de l'exemple 15.

EXEMPLE II - Crèmes supports de teinture (coloration d'oxydation)

1. On prépare une crème de formule :

20	- Alcool cétyl stéarylique .....	20 g
	- Diéthanolamide oléique .....	4 g
	- Cétyl stéaryl sulfate de sodium .....	3 g
	- Polymère de l'exemple 15 .....	5 g
	- Ammoniaque à 22°Bé (11N) .....	10 ml
25	- Sulfate de m-diamino anisol .....	0,048 g
	- Résorcine .....	0,420 g
	- m-amino phénol base .....	0,150 g
	- Nitro-p-phénylène diamine .....	0,085 g
	- p-toluylène diamine .....	0,004 g
30	- Trilon B <sup>Ⓢ</sup> .....	1 g
	- Bisulfite de sodium d = 1,32 .....	1,200 g
	- Eau q.s.P. ....	100 g

<sup>Ⓢ</sup> Trilon B : Sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine tétra-acétique.

On mélange 30 g de cette crème avec 45 g d'eau oxygénée à 20 volumes. On obtient une crème lisse, consistante, agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux.

Après 30 minutes de pause, on rince et on sèche.

Sur cheveux à 100% blancs on obtient une teinte blonde  
Le démêlage des cheveux mouillés et secs est facile. Aspect  
brillant des cheveux, toucher agréable et soyeux.

5 2. On prépare une crème de formule :

	- Alcool cétyl stéarylique .....	20 g
	-Diéthanolamide oléique .....	4 g
	- Cétyl stéaryl sulfate de sodium .....	3 g
	- Polymère de l'exemple 3 .....	5 g
10	- Ammoniaque à 22° Bé (11N) .....	12 ml
	- Sulfate de m-diamino anisol .....	0,048 g
	- Résorcine .....	0,420 g
	- m-amino phénol base .....	0,150 g
	- Nitro p-phénylène diamine .....	0,085 g
15	- p-toluyène diamine .....	0,004 g
	- Trilon B .....	1 g
	- Bisulfite de sodium d = 1,32 .....	1,200 g
	- Eau q.s.p. ....	100 g

On mélange 30 g de cette crème avec 45 g d'eau oxygénée  
20 à 20 volumes. On obtient une crème lisse, consistante, agréable  
à l'application et qui adhère bien aux cheveux.

Après 30 minutes de pause, on rince et on sèche.

Sur cheveux à 100% blancs, on obtient une teinte  
blonde. Le démêlage sur cheveux mouillés et secs est facile.  
25 Aspect brillant des cheveux ; toucher agréable et soyeux.

EXEMPLE III - Lotions de mise en plis pour cheveux  
sensibilisés

1. On prépare une lotion alcoolique de formule :

	- Polyvinyl pyrrolidone .....	1 g
30	- Polymère de l'exemple 7 .....	1 g
	- Alcool éthylique q.s.p. ....	100 ml

On applique sur les cheveux. On fait la mise en plis.

On sèche.

Les cheveux sont durcis et plastifiés.

35 Ils sont brillants et ont du volume ; le toucher est  
soyeux et le démêlage facile.

2. On obtient des résultats analogues en remplaçant dans la formule ci-dessus, le polymère de l'exemple 7 par le polymère de l'exemple 16.

3. On prépare la lotion de formule suivante :

- |   |   |        |
|---|---|--------|
| 5 | - Polymère de l'exemple 18 .....                      | 0,8 g  |
|   | - Polyvinyl pyrrolidone/acétate de vinyle 60:40 ..... | 1,0 g  |
|   | - Triéthanolamine q.s. pH 6                           |        |
|   | - Eau q.s.p. ....                                     | 100 ml |

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche.

On obtient des résultats analogues à ceux de l'exemple précédent.

4. On prépare la lotion de formule suivante :

- |    |  |        |
|----|--|--------|
|    | - Polymère de l'exemple 19 .....                                 | 1 g    |
| 15 | - Copolymère polyvinyl pyrrolidone/acétate de vinyle 60:40 ..... | 1 g    |
|    | - Alcool éthylique q.s. 50°                                      |        |
|    | - Triéthanolamine q.s. pH 7                                      |        |
|    | - Eau q.s.p. ....  | 100 ml |

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche.

On obtient des résultats analogues à ceux de l'exemple précédent.

5. On prépare la lotion de formule suivante :

- |    |   |        |
|----|---|--------|
| 25 | - Polymère de l'exemple 17 .....                      | 1,5 g  |
|    | - Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90:10 | 1,5 g  |
|    | - Triéthanolamine q.s. pH 7,5                         |        |
|    | - Eau q.s.p. ....                                     | 100 ml |

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche.

On obtient des résultats analogues à ceux de l'exemple précédent.

8. On prépare la solution suivante :

- |    |   |        |
|----|---|--------|
|    | - Polymère de l'exemple 2 .....                       | 1,5 g  |
| 35 | - Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90:10 | 1,5 g  |
|    | - Monoéthanolamine q.s. pH 7                          |        |
|    | - Eau q.s.p. ....                                     | 100 ml |

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en

plis et l'on sèche.

On obtient des résultats analogues à ceux de l'exemple précédent.

EXEMPLE IV - Lotions traitantes (application avec rinçage)

5           1. On applique sur cheveux mouillés et propres 30 ml de la solution suivante :

- Polymère de l'exemple 20 ..... 5 g
- Monoéthanolamine q.s. pH 7,5
- Eau q.s.p. .... 100 ml

10           On laisse la lotion agir pendant 5 minutes et lbn rince.  
Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux secs se démêlent facilement.

15           Ils sont brillants, nerveux et ont du corps.

2. On applique sur cheveux mouillés et propres 25 ml de la solution suivante :

- Polymère de l'exemple 12 ..... 6 g
- Acide citrique q.s. pH 6
- 20 - Eau q.s.p. .... 100 ml

On laisse la lotion agir pendant 5 minutes et l'on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

25           Les cheveux secs se démêlent facilement.

Ils sont brillants, nerveux et ont du corps.

3. On applique sur cheveux mouillés et propres 25 ml de la solution suivante :

- Polymère de l'exemple 21 ..... 6 g
- 30 - Triéthanolamine q.s. pH 6
- Eau q.s.p. .... 100 ml

On laisse la lotion agir pendant 5 minutes et l'on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

35           On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux secs se démêlent facilement.

Ils sont brillants, nerveux et ont du corps.



4. On applique sur cheveux mouillés et propres 30 ml de la solution suivante :

- Polymère de l'exemple 22 ..... 7 g
- Eau q.s.p. .... 100 ml

5 - Le pH est d'environ 7.

On laisse la lotion agir pendant 5 minutes et l'on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

10 Les cheveux secs se démêlent facilement.

Ils sont brillants, nerveux et ont du corps.

5. On applique sur cheveux mouillés et propres 25 ml de la solution suivante :

- Polymère de l'exemple 23 ..... 5 g
- 15 - Monoéthanolamine q.s. pH 5 .....
- Eau q.s.p. .... 100 ml

On laisse agir pendant 5 minutes et l'on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

20 On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux secs se démêlent facilement.

Ils sont brillants, nerveux et ont du corps.

#### EXEMPLE V - Lotion structurante (application sans rinçage)

1. On mélange avant utilisation 0,3 g de  
25 N,N'-di-(hydroxyméthyl) éthylène thiourée appelé ci-après composé A, avec 25 ml d'une solution contenant :

- Polymère de l'exemple 11 ..... 0,4 g
- Acide chlorhydrique q.s. pH 2,7
- Eau q.s.p. .... 100 ml

30 On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis.

Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est soyeux.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

35 Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps (du volume) le toucher est soyeux, le démêlage facile.

2. On mélange avant utilisation 0,4 g de composé A avec 25 ml d'une solution contenant :

- Polymère de l'exemple 14 ..... 0,5 g
- Acide phosphorique q.s. pH 2,7
- 5 - Eau q.s.p. .... 100 ml

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis.

Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est soyeux.

- 10 On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps. (du volume), le toucher est soyeux, le démêlage facile.

3. On mélange avant utilisation, 0,5 g de composé A avec 25 ml d'une solution contenant :

- 15 - Polymère de l'exemple 24 ..... 0,6 g
- Acide phosphorique q.s. pH 3
- Eau q.s.p. .... 100 ml

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis.

- 20 Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est soyeux.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps, (du volume), le toucher est soyeux, le démêlage facile.

- 25 4. On mélange avant utilisation 0,6 g de composé A avec 25 ml d'une solution contenant :

- Polymère de l'exemple 13 ..... 0,7 g
- Acide chlorhydrique q.s. pH 3
- Eau q.s.p. .... 100 ml

- 30 On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis.

Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est soyeux.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

- 35 Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps, (du volume) le toucher est soyeux, le démêlage facile.

5. On mélange avant utilisation : 0,5 g de composé A avec 25 ml d'une solution contenant :

- Polymère de l'exemple 1 ..... 0,5 g
- Acide phosphorique q.s. pH 3
- Eau q.s.p. .... 100 ml

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés  
5 avant de procéder à la mise en plis.

Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est  
soyeux.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps  
10 (du volume), le toucher est soyeux, le démêlage facile.

EXEMPLE VI - Lotion structurante (application avec rinçage)

1. On mélange avant utilisation 2 g de composé

A avec 25 ml d'une solution contenant :

- Polymère de l'exemple 25 ..... 5 g
- 15 - Acide chlorhydrique q.s. pH 2,5
- Eau q.s.p. .... 100 ml

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse agir pendant 10 minutes et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher  
20 doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux secs se démêlent facilement.

Ils sont brillants, nerveux, et ont du corps (du volume).

2. On mélange avant l'utilisation 1,8 g de composé A

25 avec 25 ml d'une solution contenant :

- Polymère de l'exemple 26 ..... 6 g
- Acide phosphorique q.s. pH 3
- Eau q.s.p. .... 100 ml

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

30 On laisse agir pendant 10 minutes et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher  
doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont  
35 brillants, nerveux et ont du corps (du volume).

3. On mélange avant utilisation 1,5 g de composé A  
avec 25 ml d'une solution contenant :

- Polymère de l'exemple 13 ..... 4 g

- Acide chlorhydrique q.s. pH 3

- Eau q.s.p. .... 100 ml

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse agir pendant 10 minutes et l'on rince.

5 Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux et ont du corps (du volume).

10 4. On mélange avant utilisation 2 g de composé A avec 25 ml d'une solution contenant :

- Polymère de l'exemple 1 ..... 5 g

- Acide phosphorique q.s. pH 2,8

- Eau q.s.p. .... 100 ml

15 On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse agir pendant 10 minutes et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

20 Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux, et ont du corps (du volume).

5. On mélange avant utilisation 1,5 g de composé A avec 25 ml d'une solution contenant :

- Polymère de l'exemple 11 ..... 5,5 g

25 - Acide phosphorique q.s. pH 3

- Eau q.s.p. .... 100 ml

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse agir pendant 10 minutes et l'on rince.

30 Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants nerveux et ont du corps (du volume).

#### EXEMPLE VII - Shampoings

35 1. On prépare la solution suivante :

$\alpha$ -diol en  $C_{11}$ - $C_{14}$  condensé avec 3 à 4 molécule de glycidol ..... 17 g

- Polymère de l'exemple 1 ..... 3 g

- Acide lactique q.s.p. .... pH 3,5
- Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

Appliquée sur tête, cette solution d'aspect limpide procure une mousse abondante et assez douce et favorise le  
5 démêlage des cheveux mouillés. Après séchage, les cheveux sont nerveux, légers et brillants.

2. On prépare la solution suivante :

- Ether lauryl polyglycérolé à 4 molécules  
de glycérol ..... 15 g
- 10 - Polymère de l'exemple 1 ..... 2 g
- Stéaryl amine tertiaire polyoxyéthylénée à 5  
moles d'oxyde d'éthylène ..... 1,5 g
- Acide lactique q.s.p. .... pH 4,5
- Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

15 Appliquée sur tête, cette solution d'aspect limpide procure une mousse abondante et douce qui s'élimine facilement au rinçage. Les cheveux se démêlent très facilement et après séchage possèdent du gonflant et de la nervosité tout en restant doux et dociles au coiffage.

20 3. On prépare la solution suivante :

- $\alpha$ -diol en C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> condensé avec 3 à 4  
molécules de glycidol ..... 17 g
- Polymère de l'exemple 12 ..... 3 g
- Acide lactique q.s.p. .... pH 3,5
- 25 - Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

Appliquée sur tête, cette solution d'aspect limpide procure une mousse abondante et assez douce, et permet d'améliorer le démêlage des cheveux mouillés. Après séchage, les cheveux sont doux, brillants et présentent un aspect léger.

### 30 EXEMPLE VIII - Lotions antipelliculaires démêlantes

1. On prépare la solution suivante :

- Disulfure de bis (2-pyridyl 1-oxyde) de magnésium  
vendu sous la dénomination commerciale  
"Omadine MDS". (Olin Mathieson) ..... 0,5 g
- 35 - Polymère de l'exemple 1 ..... 0,7 g
- Copolymère polyvinyl pyrrolidone - acétate de  
vinyle 70 - 30 ..... 1 g
- KOH q.s.p. .... pH 5,5

- Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

Appliquée sur la chevelure cette lotion, outre son action antipelliculaire, facilite le démêlage des cheveux.

2. On prépare la lotion suivante :

5 Chlorure (éthyl-4 benzyl alkyl diméthyl) ammonium

dont le groupement alkyl est un mélange en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>

- C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> ..... 1 g

- Polymère de l'exemple 1 ..... 0,7 g

- Copolymère polyvinyl pyrrolidone - acétate

10 de vinyle 70 - 30 ..... 1 g

- KOH q.s.p. .... pH 5,5

- Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

L'application de cette lotion, qui entraîne une diminution importante des pellicules après quelques semaines,

15 permet un démêlage facile des cheveux.

EXEMPLE IX - Lotion quotidienne antiséborrhéique démêlante

On prépare la solution suivante :

- Carboxy méthyl cystéine ..... 0,3 g

20 - Polymère de l'exemple 7 ..... 0,2 g

- Dérivé polyglucosique cationique vendu par National Starch sous la dénomination

" 781568 " ..... 0,3 g

- Alcool éthylique ..... 50°

- KOH q.s.p. .... pH 7

25 - Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

Appliquée quotidiennement sur des cheveux gras, cette lotion améliore l'aspect de la chevelure qui devient facile à coiffer et à démêler.

EXEMPLE X - SUPPORTS DE TEINTURE CREME (Coloration d'oxydation)

30 1. On prépare une crème de formule :

- Alcool cétyl stéarylique ..... 22 g

- Diéthanolamide oléique ..... 5 g

- Cétyl stéaryl sulfate de sodium ..... 4 g

- Composé de l'exemple 105 ..... 6 g

35 - Ammoniaque 11 N ..... 12 cm<sup>3</sup>

- Sulfate de m. diaminoanisol ..... 0,048 g

- Résorcine ..... 0,420 g

- m. aminophénol base ..... 0,150 g
- Nitro p. phénylène diamine ..... 0,085 g
- p. toluyène diamine ..... 0,004 g
- Trilon B<sup>#</sup> ..... 1,000 g
- 5 - Bisulfite de sodium (d = 1,32) ..... 1,200 g
- Eau q.s.p. .... 100 g
- Trilon B : acide éthylène diamine tétraacétique.

On mélange 30 g de cette formule avec 45 g d'eau oxygénée à 20 volumes. On obtient une crème lisse, consistante, 10 agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux.

Après 30 minutes de pause, on rince et on sèche.

Sur cheveux à 100 % blancs, on obtient une teinte blonde. Le démêlage des cheveux mouillés et secs est facile. Les cheveux ont un aspect brillant et un toucher agréable et 15 soyeux.

On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 105 par l'un des composés des exemples suivants :

- Ex. 106 ..... 5 %
- Ex. 107 ..... 5 %
- 20 Ex. 108 ..... 6 %
- Ex. 110 ..... 4,5 %
- Ex. 111 ..... 6 %
- Ex. 76 ..... 3 %

2. On prépare une crème de formule :

- 25 - Alcool stéarylique ..... 18 g
- Monoéthanolamide de coco ..... 6 g
- Laurylsulfate d'ammonium (20 % d'alcool gras) ..... 10 g
- Composé de l'exemple 119 ..... 4 g
- Ammoniaque à 22° Bé (11 N) ..... 10 cm<sup>3</sup>
- 30 - Sulfate de m. diaminoanisol ..... 0,048 g
- Résorcine ..... 0,420 g

- m. aminophénol base ..... 0,150 g
- Nitro p. phénylène diamine ..... 0,085 g
- p. toluylène diamine ..... 0,004 g
- Trilon B..... 1,000 g
- 5 - Bisulfite de sodium ( $d = 1,32$ ) ..... 1,200 g
- Eau q.s.p..... 100 g

On mélange 30 g de cette formule avec 45 g d'eau oxygénée à 20 volumes. On obtient une crème lisse, consistante, agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux.

10 Après 30 minutes de pause, on rince et on sèche.

Sur cheveux à 100% blancs on obtient une teinte blonde. Le démêlage des cheveux mouillés et secs est facile. Aspect brillant des cheveux, toucher agréable et soyeux.

On obtient le même résultat en remplaçant le composé de  
15 l'exemple 119 par l'un des composés des exemples suivants :

- EX. 75 ..... 5 %
- EX. 104 ..... 4 %
- EX. 102 ..... 5 %
- EX. 81 ..... 5,5%
- 20 EX. 103 ..... 6 %

#### EXEMPLE XI - SHAMPOOINGS COLORANTS

1. On prépare un shampoing colorant de formule :

- Nonylphénol + 4 moles d'oxyde d'éthylène ..... 25 g
- Nonylphényl + 9 moles d'oxyde d'éthylène ..... 23 g
- 25 - Composé de l'exemple 89 ..... 4 g
- Alcool éthylique à 96% ..... 7 g
- Propylène glycol ..... 14 g
- Ammoniaque à 22° Bé (11 N) ..... 10 cm<sup>3</sup>
- Sulfate de m. diaminoanisol ..... 0,030 g
- 30 - Résorcine ..... 0,400 g
- m. aminophénol base ..... 0,150 g
- p. aminophénol base ..... 0,087 g
- Nitro p.-phénylène diamine ..... 1,000 g
- Trilon B..... 3,000 g
- 35 - Bisulfite de sodium ( $d = 1,32$ ) ..... 1,200 g
- Eau q.s.p. .... 100 g

On mélange 50 g de cette formule avec la même quantité d'eau oxygénée à 20 volumes et on applique sur cheveux le gel obtenu



avec un pinceau.

On laisse pauser 30 minutes et on rince.

Le cheveu se démêle facilement, le toucher est soyeux.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

- 5 Le cheveu est brillant, nerveux, il a du corps (du volume),  
le toucher est soyeux et le démêlage facile.

Sur un fond brun on obtient une nuance châtain.

2. On prépare un shampooing colorant de formule :

	- Nonylphénol + 4 moles d'oxyde d'éthylène .....	25 g
10	- Nonylphénol + 9 moles d'oxyde d'éthylène .....	23 g
	- Composé de l'exemple 118 .....	5 g
	- Alcool éthylique à 96% .....	7 g
	- Propylène glycol .....	14 g
	- Ammoniaque à 22° Bé (11 N) .....	10 cm <sup>3</sup>
15	- Sulfate de m. diaminoanisol .....	0,030 g
	- Résorcine .....	0,400 g
	- m. aminophénol base .....	0,150 g
	- p. aminophénol base .....	0,087 g
	- Nitro p. phénylène diamine .....	1,000 g
20	- Trilon B.....	3,000 g
	- Bisulfite de sodium ( d = 1,32 ) .....	1,200 g
	- Eau q.s.p. ....	100 g

On mélange 50 g de cette formule avec la même quantité d'eau oxygénée à 20 volumes et on applique sur cheveux le gel obtenu

- 25 avec un pinceau.

On laisse pauser 30 minutes et on rince.

Le cheveu se démêle facilement, le toucher est soyeux.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

- 30 Le cheveu est brillant, nerveux, il a du corps (du volume),  
le toucher est soyeux et le démêlage facile.

Sur un fond brun on obtient une nuance châtain.

#### EXEMPLE XII - LOTION TRAITANTE (Application avec rincage)

On applique sur cheveux mouillés et propres 30 ml de la solution suivante :

35	- Composé de l'exemple 94 .....	5 g
	- Monoéthanolamine q.s. ....	pH 7,5
	- Eau q.s.p. ....	100 cm <sup>3</sup>

On laisse pauser 5 minutes et l'on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux secs se démêlent facilement. Ils sont brillants, nerveux, et ont du corps.

- 5 On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 94 par l'un des composés des exemples suivants :

	Ex. 91 .....	4 g
	Ex. 78 .....	6 g
	Ex. 93 .....	6 g
10	Ex. 100 .....	4 g
	Ex. 97 .....	6 g
	Ex. 112 .....	5 g
	Ex. 96 .....	5 g
	Ex. 98 .....	6,5 g
15	Ex. 101 .....	4,5 g
	Ex. 99 .....	5 g

EXEMPLE XIII - LOTION STRUCTURANTE (Application avec rinçage)

1. On mélange avant utilisation 2 g de N,N'-di-(hydroxyméthyl) éthylène thiourée avec 25 cm<sup>3</sup> d'une solution  
20 contenant :

- Composé de l'exemple 117 ..... 5 g
- Acide chlorhydrique q.s. .... pH 2,5
- Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

- 25 On laisse pauser 10 minutes et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

- 30 Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux et ont du corps (du volume).

2. On mélange avant utilisation 2 g de N,N'-di(hydroxyméthyl) éthylènethiourée avec 25 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant :

- Composé de l'exemple 79 ..... 3 g
- Acide chlorhydrique q.s. .... pH 2,5
- 35 - Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse pauser 10 minutes et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux

(soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux et ont du corps (du volume).

- 5 3. On mélange avant utilisation 2 g de N,N'-di-(hydroxyméthyl) éthylène thiourée avec 25 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant :

- Composé de l'exemple 109 ..... 4 g
- Acide chlorhydrique q.s. .... pH 2,5
- Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

- 10 On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse pauser 10 minutes et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

- 15 Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux, et ont du corps (du volume).

EXEMPLE XIV - LOTION STRUCTURANTE (Application sans rinçage)

On mélange avant utilisation 0,3 g de N,N'-di-(hydroxyméthyl) éthylène thiourée avec 25 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant :

- 20 - Composé de l'exemple 82 ..... 0,5 g
- Acide phosphorique q.s. .... pH 2,8
  - Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis.

- 25 Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est soyeux.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps (du volume), le toucher est soyeux, le démêlage facile.

- 30 On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 82 par l'un des composés des exemples suivants :

- Ex. 77 ..... 0,4 g
- Ex. 87 ..... 0,6 g
- Ex. 83 ..... 0,4 g
- Ex. 88 ..... 0,5 g

35 EXEMPLE XV - LOTION DE MISE EN PLS POUR CHEVEUX SENSIBILISÉS

1. On prépare une lotion de mise en plis de formule :

- Polyvinylpyrrolidone ..... 1 g
- Composé de l'exemple 92 ..... 2,5 g

- Alcool éthylique q.s. .... 100 cm<sup>3</sup>

On applique sur les cheveux. On fait la mise en plis.  
On sèche.

Les cheveux sont durcis et plastifiés.

- 5 Ils sont brillants et ont du volume ; le toucher est soyeux et le démêlage facile.

On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 92 par le produit suivant :

- Composé de l'exemple 120 ..... 2 %

- 10 2. On prépare une lotion de mise en plis de formule :

- Polyvinylpyrrolidone ..... 1 g

- Composé de l'exemple 85 ..... 1 g

- Alcool éthylique q.s. .... 100 cm<sup>3</sup>

On applique sur les cheveux. On fait la mise en plis.

- 15 On sèche.

Les cheveux sont durcis et plastifiés.

Ils sont brillants et ont du volume ; le toucher est soyeux et le démêlage est facile.

- 20 On obtient le même résultat en remplaçant le composé de l'exemple 85 par le produit suivant :

- Composé de l'exemple 84 ..... 1,2 g

3. On prépare une lotion de mise en plis de formule :

- Polyvinylpyrrolidone ..... 1 g

- Composé de l'exemple 86 ..... 0,8 g

- 25 - Alcool éthylique q.s. .... 100 cm<sup>3</sup>

On applique sur les cheveux. On fait la mise en plis.

On sèche.

Les cheveux sont durcis et plastifiés.

- 30 Ils sont brillants et ont du volume ; le toucher est soyeux et le démêlage est facile.

#### EXEMPLE XVI - COMPOSITION DE PRE-SHAMPOOING

On applique sur cheveux sales et secs 10 g de la solution suivante :

- Composé de l'exemple 1 ..... 2 g

- 35 - Monoéthanolamine ..... q.s.p. pH 7

- Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

Après deux minutes de temps de pause, on effectue un shampoing anionique classique en deux temps.

Le démêlage des cheveux mouillés est facile, les cheveux sont doux.

Après mise en plis et séchage, les cheveux se démêlent facilement et ont un toucher doux.

5 Ils sont brillants et nerveux.

Cette même solution peut être conditionnée en aérosol.

#### EXEMPLE XVII - COMPOSITION DE PRE-SHAMPOOING

On applique sur cheveux sales et secs 15 g de la solution suivante :

- 10 - Composé de l'exemple 13 ..... 1 g
- Composé de l'exemple 17 ..... 1 g
- Monoéthanolamine ..... q.s.p. pH 7
- Eau q.s.p. .... 100 cm<sup>3</sup>

Après deux minutes de temps de pause, on effectue un  
15 shampoing anionique classique en deux temps.

Le démêlage des cheveux mouillés est facile, les cheveux sont doux.

Après mise en plis et séchage, les cheveux se démêlent facilement et ont un toucher doux.

20 Ils sont brillants et nerveux.

Cette même solution pourrait être conditionnée en aérosol avec de l'azote, ou du protoxyde d'azote ou des fréons comme agents propulseurs.

#### EXEMPLE XVIII - LOTION TRAITANTE AVANT COLORATION

25 On applique sur cheveux secs et sales 20 cm<sup>3</sup> de la solution suivante :

- Composé de l'exemple 1 ..... 3 g
- Monoéthanolamine ..... q.s.p. pH 8
- Eau q.s.p. .... 100 g

30 Après 5 minutes de temps de pause, on applique une teinture d'oxydation ammoniacale classique. On laisse pauser 30 minutes.

Après rinçage et shampoing anionique, les cheveux se démêlent très facilement.

35 Après mise en plis et séchage, les cheveux sont soyeux, brillants, nerveux et faciles à coiffer.

#### EXEMPLE XIX - SHAMPOOING ANIONIQUE -

- Laurylsulfate de triéthanolamine ..... 10 g

- Composé de l'exemple 17 ..... 1 g
- Triéthanolamine q.s.p. .... pH 8
- Eau q.s.p. .... 100 g

EXEMPLE XX - COMPOSITION DE PRE-SHAMPOOING

- 5 - Composé de l'exemple 17 ..... 2 g
- Monoéthanolamine q.s.p. .... pH 7
  - Eau q.s.p. .... 100 g

On applique sur cheveux secs et sales 10 g de cette composition.

- 10 Après 2 minutes de temps de pause, on effectue un shampoing anionique classique.

Les cheveux sont faciles à démêler et ont un toucher doux, aussi bien à l'état mouillé qu'après séchage.

- 15 On obtient des résultats analogues en remplaçant le composé de l'exemple 17 par les composés des exemples 1, 7, 13, 20, 22, 23, 46, 75, 76, 91, 92, 93, 105, 108, 110, 111, 112, 117, 123, 130, 136 ou 140.

Des compositions analogues de pré-shampoing ont été préparées sous forme de bombes aérosols avec les mêmes composés.

- 20 On peut procéder, à titre d'exemple, de la façon suivante :

On prépare la solution suivante :

- Composé de l'exemple 17 ..... 8 g
- Monoéthanolamine q.s.p. .... pH 7
- Eau q.s.p. .... 100 g

- 25 On introduit 25 g de cette solution dans un flacon pour aérosol, puis on introduit de l'azote jusqu'à obtention d'une pression de 12 kg/cm<sup>2</sup>.

- 30 A l'aide de la bombe aérosol ainsi obtenue, on imprègne les cheveux secs à laver, laisse pauser pendant quelques minutes, puis effectue un shampoing anionique classique.

EXEMPLE XXI - COMPOSITION DE PRE-SHAMPOOING SOUS FORME DE MOUSSE EN AÉROSOL

On prépare la formule suivante en aérosol :

- 35 - Cétyle stéaryl sulfate de Na ..... 1,3 g
- Nonyl phénol éthoxylé à 4 moles d'oxyde d'éthylène 2,5 g
  - Nonyl phénol éthoxyle à 9 moles d'oxyde d'éthylène 1,5 g
  - Composé de l'exemple 17 ..... 3,0 g
  - Eau ..... 81,7 g

- Mélange Fréon 114-Fréon 12 (70:30) ..... 10,0 g

Taux de remplissage 65 %

On applique la mousse sur cheveux sales et secs en frottant pour bien faire pénétrer le produit dans le cheveu.

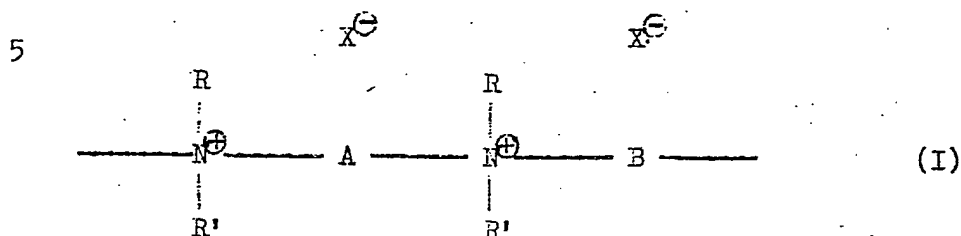
5. On applique un shampoing anionique classique.

On laisse pauser 2 à 3 minutes et l'on rince. Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux secs se démêlent facilement. Ils sont brillants, nerveux et ont du  
10 corps (du volume).

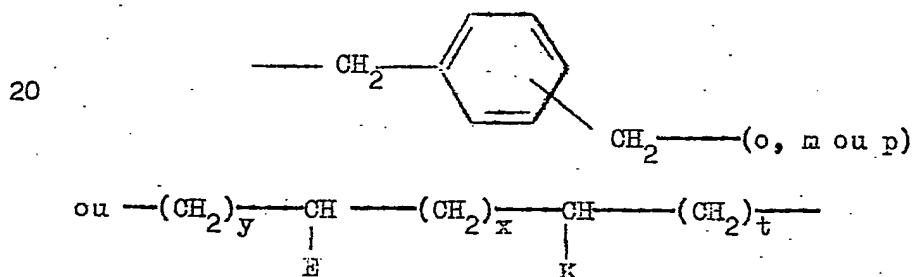
## REVENDICATIONS

1. Utilisation comme agents cosmétiques des polymères quaternisés à base de motifs récurrents de formule générale I :

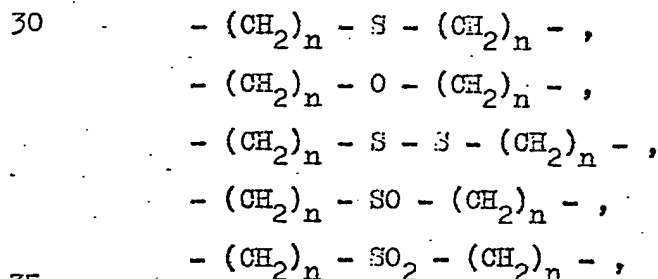


10 dans laquelle :

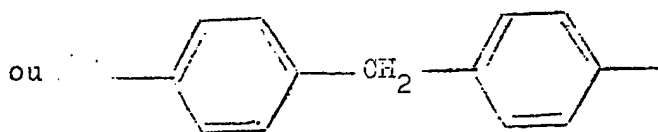
R est un groupement alkyle inférieur ou un groupement  $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  ; R' est un radical aliphatique, un radical alicyclique ou un radical arylaliphatique, tel que R' contient au maximum 20 atomes de carbone ; ou bien deux restes R et R' attachés à un même atome d'azote constituent avec celui-ci un cycle pouvant contenir un second hétéroatome autre que l'azote ; A représente un groupement divalent de formule :



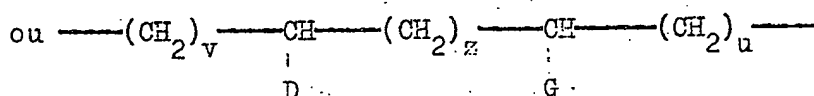
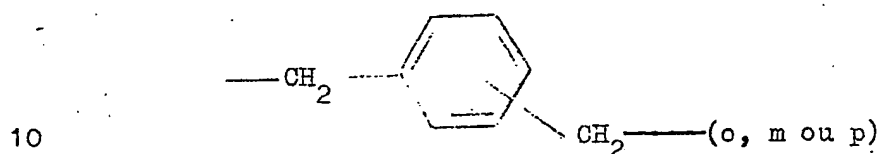
25 dans laquelle x, y et t sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11 et tels que la somme  $(x + y + t)$  est supérieure ou égale à 0 et inférieure à 18, et E et K représentent un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique ayant au moins 18 atomes de carbone, ou bien A représente un groupement divalent de formule :



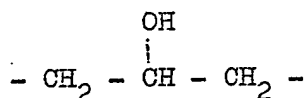




- 5 n étant un nombre entier égal à 2 ou 3 ;  
B représente un groupement divalent de formule :



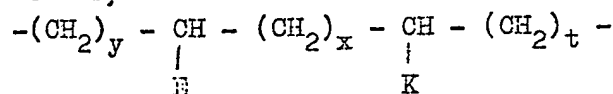
- dans laquelle D et G représentent un atome d'hydrogène ou un  
15 radical aliphatique ayant moins de 18 atomes de carbone, et v, z  
et u sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11, deux  
d'entre eux pouvant simultanément être égaux à 0, tels que la somme  
(v + z + u) soit supérieure ou égale à 1 et inférieure à 18, et  
tels que la somme (v + z + u) soit supérieure à 1 quand la somme  
20 (x + y + t) est égale à 0, ou bien B représente un groupement  
divalent de formule :



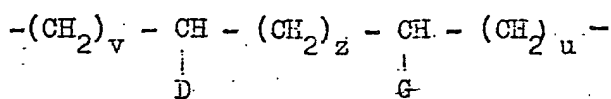
- 25 ou  $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-$

n étant défini comme ci-dessus ; et  $X^{\ominus}$  représente un anion  
dérivé d'un acide organique ou minéral.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par  
30 le fait que A représente un groupement o-, m-, ou p-xylylidène  
ou un groupement de formule

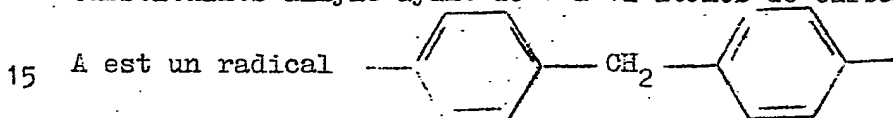


- dans laquelle E, K, x, y et t sont définis comme dans la  
35 revendication 1, et que B représente un groupement o-, m- ou  
p-xylylidène ou un groupement de formule



dans laquelle D, G, v, z et u sont définis comme dans la revendication 1.

- 5 3. Utilisation selon la revendication 1, d'un polymère de formule I caractérisé par le fait que R est un radical méthyle ou hydroxyéthyle ; R' est un radical alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou un radical cyclohexyle ; ou bien R<sub>2</sub> et R' représentent ensemble un radical polyméthylène ayant de 2 à 10 6 atomes de carbone ou le radical  $-(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2$  ; A est un radical xilylidène, un radical polyméthylène ayant de 2 à 12 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, ou

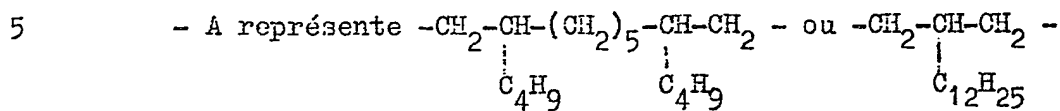


un radical  $-(\text{CH}_2)_n - \text{S} - (\text{CH}_2)_n -$ ,  $-(\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_n -$ ,  
 $-(\text{CH}_2)_n - \text{S} - \text{S} - (\text{CH}_2)_n -$ ,  $-(\text{CH}_2)_n - \text{SO} - (\text{CH}_2)_n -$ ,

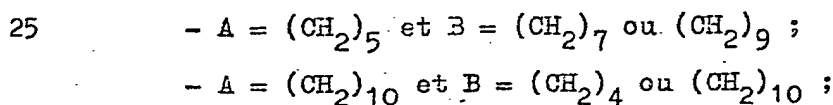
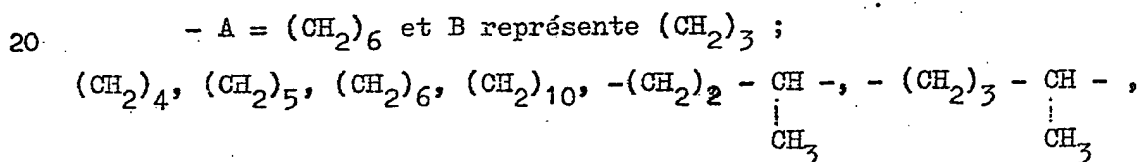
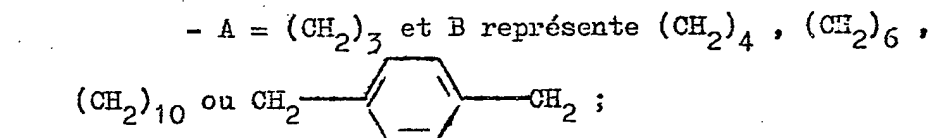
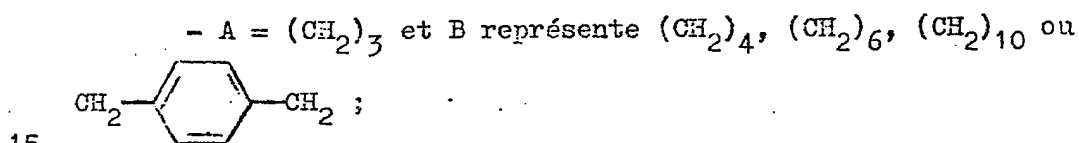
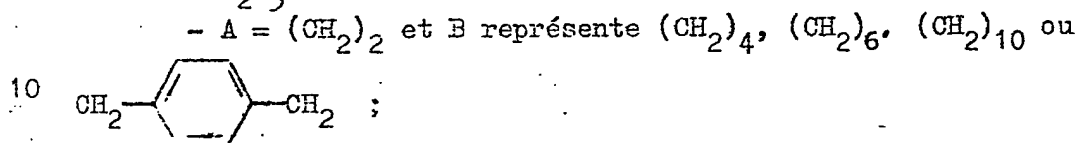
- 20  $-(\text{CH}_2)_n - \text{SO}_2 - (\text{CH}_2)_n -$  ; B est un radical polyméthylène ayant de 3 à 10 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, ou B est un radical xilylidène, un radical  $-\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 -$ , ou un radical  $-(\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_n -$  ; et X est un atome de 25 chlore, d'iode ou de brome.

4. Utilisation selon la revendication 1 d'un copolymère de formule I, caractérisée par le fait que R est un radical méthyle ; R' est un radical alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou un radical cyclohexyle ; ou bien 30 R et R' représentent ensemble le radical  $-(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2$  ; A est un radical xilylidène, ou A est un radical polyméthylène ayant de 2 à 12 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone ; B est un radical polyméthylène ayant de 3 à 10 atomes de carbone 35 éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, ou B est un radical xilylidène ; et X est un atome de chlore, d'iode ou de brome.

5. Utilisation selon la revendication 1 de l'un quelconque des polymères de formule I caractérisés par le fait que soit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{Br}$ , et les couples A et B ont les valeurs suivantes :

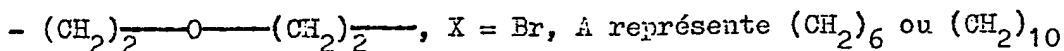


et B =  $(\text{CH}_2)_3$  ;



soit  $R = R' = \text{CH}_3$ , X est un atome d'iode, A =  $(\text{CH}_2)_6$    
et B =  $(\text{CH}_2)_3$  ;

30      soit R et R' représentent ensemble le radical



et B représente  $(\text{CH}_2)_3$ , ou A =  $(\text{CH}_2)_3$  et B =  $(\text{CH}_2)_6$  .

35      6. Utilisation selon la revendication 1 de l'un quelconque des polymères de formule I caractérisés par le fait que soit  $R = R' = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{Cl}$ , et les couples A et B représentent les valeurs suivantes :

- A =  $(\text{CH}_2)_6$  et B =  $-\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 -$ , ou  
 -  $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 -$ ,

- A =  $(\text{CH}_2)_3$  et B =  $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2$  ;

ou X = Br, et les couples A et B représentent les valeurs

5 suivantes :

- A =  $(\text{CH}_2)_2 - \text{S} - \text{S} - (\text{CH}_2)_2 -$  et B représente

$(\text{CH}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_2)_4$ ,  $(\text{CH}_2)_5$ ,  $(\text{CH}_2)_6$ ,  $(\text{CH}_2)_{10}$ ,

$\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2$  ou

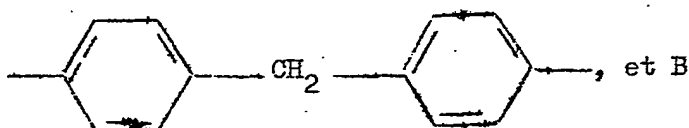
p-xylylidène ;

10 - A représente  $(\text{CH}_2)_3 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3$ ,

$(\text{CH}_2)_3 - \text{S} - \text{S} - (\text{CH}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_2)_2 - \text{S} - (\text{CH}_2)_2$ ,

$(\text{CH}_2)_2 - \text{SO} - (\text{CH}_2)_2$ , ou

15



représente  $(\text{CH}_2)_3$  ;

- A représente  $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 -$  et B représente  
 un radical p-xylylidène, un radical  $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2$

20

ou un radical  $-\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2$

- A =  $(\text{CH}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_2)_4$ ,  $(\text{CH}_2)_5$ ,  $(\text{CH}_2)_6$ ,  $(\text{CH}_2)_{10}$  ou  
 p-xylylidène, et B =  $\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2$  ;

- A =  $(\text{CH}_2)_2 - \text{SO}_2 - (\text{CH}_2)_2$  et B =  $(\text{CH}_2)_6$  ;

soit R =  $\text{CH}_3$ ,

25

R' =  $\text{C}_4\text{H}_9$ , et les couples A et B représentent les valeurs  
 suivantes :

- A =  $(\text{CH}_2)_2 - \text{S} - \text{S} - (\text{CH}_2)_2$  et B = m-xylylidène

- A =  $(\text{CH}_2)_{10}$  et B =  $\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2$  ;

- A = p-xylylidène et B =  $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2$  ;

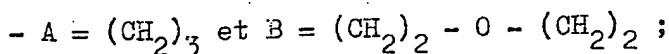
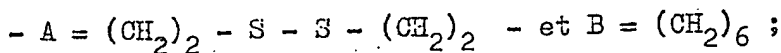
30

ou R' =  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , et les couples A et B représentent  
 les valeurs suivantes :

- A =  $(\text{CH}_2)_2 - \text{S} - \text{S} - (\text{CH}_2)_2$  et B =  $(\text{CH}_2)_3$  ;

- A =  $(\text{CH}_2)_6$  et B =  $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2$  ;

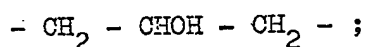
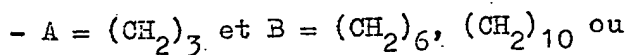
ou  $R' = C_{12}H_{25}$ , et les couples A et B représentent les valeurs suivantes :



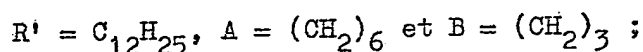
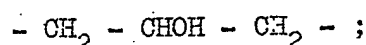
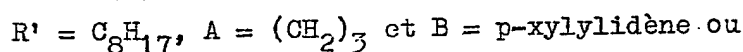
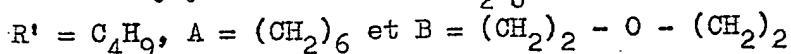
5 soit R =  $-CH_2 - CH_2OH$ ,

$R' = CH_3$  et les couples A et B représentent les valeurs

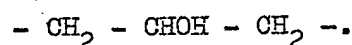
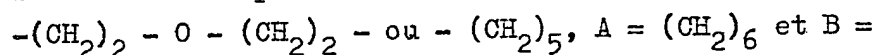
suivantes :



10 - A = m-xylylidène et B =  $(CH_2)_6$  ;

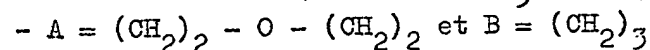
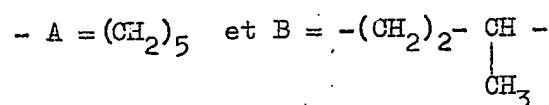
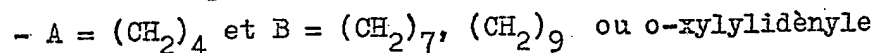


15 soit R et R' représentent ensemble le radical divalent

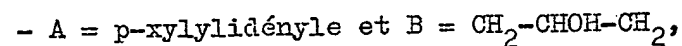
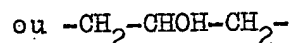
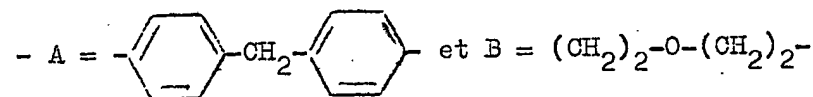


7. Utilisation selon la revendication 1 de l'un quelconque des polymères caractérisés par le fait que soit  $R = R' = CH_3$ ,

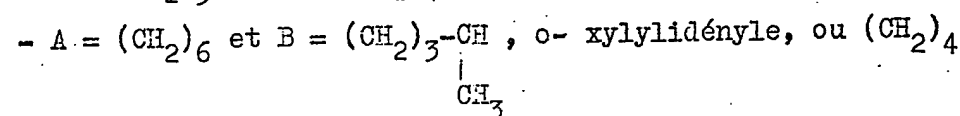
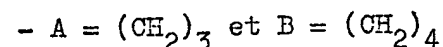
20 X = Br et les couples A et B ont les valeurs suivantes :



25



30 soit R =  $CH_3$ ,  $R' = n$ -propyle, X = Br et les couples A et B ont les valeurs suivantes :



35

- A = m-xylylidényle et B =  $(\text{CH}_2)_{10}$ ,  
 soit R =  $\text{CH}_3$ , R' = isopropyle, X = Br, A =  $(\text{CH}_2)_3$   
 et B =  $(\text{CH}_2)_3$  ou  $(\text{CH}_2)_7$   
 soit R =  $\text{CH}_3$ , R' = benzyle, B =  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$ ,  
 5 A =  $(\text{CH}_2)_3$  quand X = Br et A =  $(\text{CH}_2)_5$  quand X = Cl,  
 soit R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{C}_4\text{H}_9$ , X = Br, A = m-xylylidényle  
 et B =  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$ ,  
 soit R et R' représentent ensemble un groupement  $(\text{CH}_2)_5$ , X = Br,  
 B représente  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$  et A représente  $(\text{CH}_2)_2\text{-CH-}$  ou  
 10  $\text{CH}_3$   
 m-xylylidényle.

8. Compositions cosmétiques, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère quaternisé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 15 9. Compositions cosmétiques selon la revendication 8 caractérisées par le fait qu'elles comprennent ledit polymère quaternisé à titre d'ingrédient actif principal.
- 20 10. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisées par le fait qu'elles comprennent en outre au moins un adjuvant habituellement utilisé en cosmétologie.
- 25 11. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisées par le fait qu'elles sont présentées sous forme de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques, de crèmes, de gels, d'émulsions, ou sous forme de flacons aérosols contenant également un propulseur.
- 30 12. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisées par le fait que la concentration en polymère quaternisé est comprise entre 0,01 et 10% en poids.
- 35 13. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisées par le fait qu'elles constituent des compositions cosmétiques pour cheveux comprenant au moins un polymère de formule I et au moins un adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques pour cheveux.
14. Compositions cosmétiques pour cheveux selon la revendication 13, caractérisées par le fait qu'elles comprennent

ledit polymère de formule I à titre d'ingrédient actif principal.

15. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisées par le fait qu'elles sont présentées sous forme de lotions de mise en plis, de lotions  
5 traitantes, de crèmes ou de gels coiffants.

16. Compositions cosmétiques pour cheveux selon la revendication 14, caractérisées par le fait qu'elles constituent des compositions de pré-traitement à appliquer avant un shampoing  
notamment avant un shampoing anionique<sup>et/ou non ionique</sup> ou avant une coloration  
10 d'oxydation suivie d'un shampoing anionique<sup>et/ou non ionique</sup>.

17. Compositions cosmétiques selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisées par le fait qu'elles constituent des compositions cosmétiques pour la peau  
comprenant au moins un polymère de formule I et au moins un  
15 adjuvant habituellement utilisé dans des compositions cosmétiques pour la peau.

18. Compositions cosmétiques selon la revendication 17, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I à titre d'ingrédient actif principal.

20 19. Compositions cosmétiques pour la peau selon la revendication 17 ou 18, caractérisées par le fait qu'elles sont présentées sous forme de crèmes ou de lotions traitantes.

20. Procédé de traitement cosmétique, principalement caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux ou sur  
25 la peau au moins un polymère quaternisé de formule I à l'aide d'une composition cosmétique telle que définie dans l'une quelconque des revendications 8 à 19.

21. Procédé de traitement cosmétique selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux,  
avant un shampoing anionique<sup>et/ou non ionique</sup> ou avant une coloration d'oxydation  
30 suivie d'un shampoing anionique<sup>et/ou non ionique</sup>, au moins un polymère quaternisé de formule I à l'aide d'une composition cosmétique telle que définie dans la revendication 16.

22. Utilisation, compositions cosmétiques et procédés de  
35 traitements cosmétiques, tels que décrits dans le mémoire descriptif ou dans les exemples.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**